

Metalowe sondy do mikroskopii sił atomowych - technologia oraz ich zastosowanie do innowacyjnych badań tribologicznych w mikroskali

Rozprawa doktorska
mgr inż. Michał Milczarek

promotor
dr hab. inż. Dariusz Jarząbek
Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

promotor pomocniczy
dr inż. Marcin Michałowski
Wydział Mechatroniki Politechniki Warszawskiej



Instytut Podstawowych Problemów Techniki
Polskiej Akademii Nauk
02-106 Warszawa, ul. Adolfa Pawińskiego 5B

Warszawa 2024

Część prac wykonanych w ramach przygotowania rozprawy doktorskiej została przeprowadzona przez autora w ramach realizacji projektów badawczych:

TANGO III 425497/NCBR/2019 – „Wytwarzanie metalowych sond o zróżnicowanym kształcie ostrza do zastosowania w mikroskopach sił atomowych” – finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju;

TANGO-IV-B/0002/2019 – „Wytwarzanie sond pomiarowych o zróżnicowanym kształcie ostrza oraz niespotykanych właściwościach mechanicznych i trybologicznych do zastosowania w mikroskopach sił atomowych.” – finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju;

UWIPOM2 ULTRA-EFFICIENT WIRELESS POWERED MICRO-ROBOTIC JOINT FOR HEALTH APPLICATIONS, numer 857654 – finansowany przez Unię Europejską w ramach programu Horyzont 2020.

Składam serdeczne podziękowania promotorowi dr. hab. inż. Dariuszowi Jarząbkowi za opiekę naukową przez cały czas trwania moich studiów doktoranckich i ogromną pomoc, bez której ta praca by nie powstała.

Składam serdeczne podziękowania promotorowi pomocniczemu dr. inż. Marcinowi Michałowskiemu za pomoc w badaniach, konsultacje naukowe i dostarczenie próbek do badań.

Dziękuję również Piotrowi Jencykowi, z którym spędzałem czas w laboratoriach i na wykładach, za pomoc w realizacji eksperymentów. Dziękuję Wojciechowi Derze za budowę urządzenia do wykonywania odcisków. Dziękuję Rafałowi Psiukowi za wykonanie próbek z twardych materiałów do badań tarcia. Ponadto dziękuję wszystkim niewymienionym powyżej pracownikom i doktorantom IPPT PAN, którzy wspierali mnie radami i pomocą w ciągu studiów doktoranckich.

Nade wszystko dziękuję mojej żonie Marcie Szczepiórkowskiej za niezachwianą wiarę we mnie i jej bezgraniczne wsparcie w trakcie kilku lat moich studiów doktoranckich.

Streszczenie

Mikroskopia sił atomowych jest jedną z powszechnie wykorzystywanych metod pomiarowych do analizy próbek w mikroskali. W pracy przeanalizowano możliwości rozwoju mikroskopów sił atomowych (AFM) i skupiono się na poszerzeniu ich możliwości w dziedzinie pomiarów tribologicznych. W szczególności pod kątem pomiarów z dużym obciążeniem. Jest to nierozdzielnie związane z koniecznością rozwoju sond pomiarowych. Parametry sond bezpośrednio wpływają na możliwe do przeprowadzenia pomiary, a także na jakość uzyskiwanych danych. Stąd też zainteresowanie rozwojem właśnie tego podzespołu AFM. Celem pracy było wykonanie innowacyjnych pomiarów tribologicznych, a także wytworzenie specjalnych sond pomiarowych do AFM pozwalających na wykonanie tych badań.

W rozprawie zaprezentowano cały proces projektowania sond pomiarowych. Zaczynając od przeglądu komercyjnych sond dostępnych na rynku i przeglądu literatury dotyczącej metod wytwarzania sond pomiarowych. Następnie zaproponowano własną metodę wytwarzania całkowicie metalowych sond pomiarowych opierającą się na wykorzystaniu łatwych oraz tanich technologii – fotolitografii, galwanicznego osadzania, chemicznego trawienia. Przedstawiono badania prowadzone nad poszczególnymi krokami, a także problemy rozwiązane w czasie prac i wynikające z nich zmiany. Zaprezentowano również ostateczny proces wytwarzania oraz wytworzone za jego pomocą sondy – wykonane z niklu, srebra i złota.

Pierwszymi innowacyjnymi badaniami, do których wykorzystano metalowe sondy był pomiar współczynnika tarcia pomiędzy warstwami super-twardych materiałów, a kulkami z różnorodnych materiałów. Obciążenie normalne w tych badaniach miało wynosić 1 mN, aby zbliżyć się do parametrów w docelowym zastosowaniu – warstw przeciwzużyciowych w miniaturowych łożyskach tocznych. Konieczne więc było wytworzenie sond o bardzo wysokiej sztywności powyżej 1000 N/m. Sondy wykonane z niklu zgodnie z zaproponowanym procesem wytwarzania pozwoliły na osiągnięcie tej sztywności, a także na przyklejenie do nich kulek jako ostrzy pomiarowych. Badane warstwy wykonane były z następujących materiałów: węgiel cyrkonu (ZrC), węgiel tytanu (TiC), borek wolframu (WB) i borek węgla tytanu (TiWB). Przeciwpórkami (ostrzami) były kulki o średnicy 50 μm wykonane z następujących materiałów: szkło sodowe, szkła borokrzemowe, tytanian baru, tytanu i cyrkonu.

Drugimi innowacyjnymi badaniami był pomiar oporów ruchu w miniaturowym łożysku tocznym. Konieczne było przeprowadzenie pomiaru w ostatecznej konfiguracji łożyska w czasie jego pracy. Miało ono średnicę 0,9 mm i elementami tocznymi były kulki o średnicy 100 μm . Do pomiaru wykorzystano AFM wyposażony w samodzielnie wytworzoną sondę o dużej sztywności normalnej i niskiej sztywności skrętnej, wykorzystując przedstawioną w rozprawie metodę wytwarzania. Materiałem na sondę był nikiel, a belka miała na tyle duże wymiary, aby umożliwić przyklejenie kulki o średnicy 300 μm jako ostrza pomiarowego.

Otrzymane wyniki badań przeanalizowano, a także zestawiono z podobnymi badaniami przedstawionymi w literaturze naukowej. Przedstawiono również wnioski z przeprowadzonych badań i zaprezentowano potencjalne kierunki rozwoju i kontynuacji tych badań.

Abstract

Atomic force microscopy (AFM) is one of the most commonly used measurement methods for analyzing samples at the microscale. This study examines the possibilities for further development of AFM while focusing on extending its capabilities in the field of tribological measurements. In particular, in terms of measurements under high loads. This entails the development of measurement probes. The parameters of these probes directly influence the achievable measurements and the quality of the resulting data. Hence, there is a growing interest in the AFM probes development. The objective of this dissertation was to conduct innovative tribological measurements and to manufacture special AFM measurement probes, which would be capable of performing said measurement.

The dissertation presents the entire process of designing the measurement probes, starting with a review of commercially available probes and a literature review on probe manufacturing methods. Subsequently, a proprietary method for manufacturing entirely metallic measurement probes was proposed, utilizing simple and cost-effective technologies such as photolithography, electroplating, and chemical etching. Research on individual steps of the process, the challenges encountered and overcome, and the resulting modifications to the process are discussed. The final manufacturing process, as well as the probes produced using this method, are presented.

The first innovative studies conducted using metal probes involved measuring the friction coefficient between layers of super-hard materials and 50 μm diameter balls made from various materials. The normal load in these test was set at 1 mN to approximate the conditions for the intended application—anti-wear coatings in miniature rolling bearings. Therefore, it was necessary to produce probes with very high stiffness, exceeding 1000 N/m. Probes made of nickel, manufactured using the proposed process, achieved this stiffness and allowed the balls attachment to its end in order for it to serve as measurement tip. The tested layers were composed of the following materials: zirconium carbide (ZrC), titanium carbide (TiC), tungsten boride (WB), and titanium boride carbide (TiWB). The counter-samples (AFM probe tips) were 50 μm diameter balls made of materials such as soda glass, borosilicate glass, barium titanate, titanium, and zirconia.

The second innovative study was the measurement of resistance to motion in a miniature rolling bearing. For reliable results It was necessary to measure in the bearing's final configuration while it was in operation. The bearing had a diameter of 0.9 mm with rolling elements in the form of 100 μm diameter balls. An AFM equipped with a special measuring probe with high normal stiffness and low torsional stiffness was used. A custom-made probe meeting these requirements was fabricated using the manufacturing method presented in this dissertation. Nickel was used as the probe material, and the cantilever was designed with large dimensions to allow for the attachment of a 300 μm diameter ball as the measurement tip.

The obtained results were compared with similar studies reported in the scientific literature. The conclusions from the conducted research were also presented, along with potential directions for the future development and continuation of this research.

Spis treści

Podziękowania	I
Streszczenie	II
Abstract	III
1. Wstęp.....	11
1.1. Ogólne informacje o mikroskopii sił atomowych.....	11
1.1.1. Różne rodzaje sond pomiarowych na rynku	16
1.1.2. Wytwarzanie typowych sond pomiarowych	19
1.1.3. Modyfikacje krzemowych sond i inne sondy.....	25
1.2. Motywacja i geneza pracy	25
1.3. Aktualny stan wiedzy.....	26
1.3.1. Metalowe sondy AFM na rynku	27
1.3.2. Wytwarzanie metalowych sond	28
1.3.3. Tribologia w różnych skalach	31
1.4. Cel i teza pracy	33
1.5. Program badań	33
2. Wytwarzanie całkowicie metalowych sond	34
2.1. Zaproponowany proces wytwarzania sond.....	34
2.2. Obliczenia teoretycznych parametrów sond	37
2.3. Badanie poszczególnych elementów procesu.....	44
2.3.1. Przygotowanie podłoża	44
2.3.2. Fotolitografia pierwszej warstwy,	46
2.3.3. Wytlaczanie i kształt ostrzy pomiarowych	50
2.3.4. Elektroosadzanie pierwszej warstwy	53
2.3.5. Fotolitografia drugiej warstwy	58
2.3.6. Elektroosadzanie drugiej warstwy	60
2.3.7. Usunięcie zbędnego materiału	62
2.4. Problemy rozwiązane w czasie prac	63
2.4.1. Rozmiar podstawy sond	64
2.4.2. Adhezja dwóch warstw metalu do siebie	65
2.4.3. Uwalnianie sond z ramki.....	67

2.4.4. Pozycjonowanie naświetlania	68
2.4.5. Przechowywanie sond w pudełkach	71
2.4.6. Rezyst utrudniający proces indentacji	72
2.5. Kalibracja sond.....	73
2.5.1. Wyznaczanie sztywności sond	73
2.5.2. Wyznaczenie stałej kalibracji fotodiody.....	77
2.5.3. Wyznaczenie sztywności skrętnej sond.....	78
2.6. Dopracowany proces wytwarzania sond	80
2.7. Wytworzone sondy pomiarowe.....	81
2.7.1. Pomiary wykonane metalowymi sondami AFM	85
3. Pomiary tarcia ultra twardych materiałów	92
3.1. Metodologia badań.....	92
3.2. Przygotowanie próbek.....	93
3.2.1. Węglik cyrkonu	93
3.2.2. Supertwarde warstwy na bazie tytanu i boru.....	96
3.3. Przygotowanie sond	97
3.4. Pomiary tarcia i wyniki	100
3.5. Dyskusja	104
4. Pomiary oporów ruchu w łożysku kulkowym	108
4.1. Geneza i kontekst badań.....	108
4.2. Metodologia badań.....	108
4.3. Przygotowanie sond	112
4.4. Otrzymane wyniki	114
4.5. Dyskusja	117
5. Podsumowanie	122
6. Wykaz literatury.....	124
7. Spis rysunków	132
8. Spis tabel.....	134

1. Wstęp

Postęp naukowy w badaniach podstawowych niezaprzeczalnie łączy się z rozwojem urządzeń pomiarowych i ogólnym rozwojem techniki. Zależność ta jest dwukierunkowa. Zarówno badania podstawowe prowadzą do rozwoju techniki, jak i doskonalsze urządzenia badawcze pozwalają na prowadzenie nowych, coraz bardziej zaawansowanych badań. Doskonałym przykładem tej zależności są mikroskopy sił atomowych, zazwyczaj nazywane akronimem AFM od angielskiego Atomic Force Microscope. Pierwszy mikroskop sił atomowych zbudowany został w 1985 roku [1] jako rozszerzenie, dodatkowy moduł, do skaningowego mikroskopu tunelowego. Przewodząca belka z ostrą igłą przesuwając się po próbce miała pozwolić na pośredni pomiar nieprzewodzących próbek, do czego standardowy mikroskop tunelowy nie był zdolny. Od tamtego czasu trwa ciągły rozwój AFM, który stał się całkowicie niezależnym urządzeniem o innym niż mikroskop tunelowy zastosowaniu.

Możliwości pomiarowe mikroskopów sił atomowych cały czas się zwiększają. Rozwój elektroniki ciągle poprawia ich dokładność, coraz lepsze oprogramowania przyspiesza pomiar i obróbkę danych, a nowe technologie wytwarzania podzespołów jeszcze bardziej rozszerzają ich możliwości. Zarówno naukowcy, jak i producenci urządzeń opracowują dla nich nowe zastosowania i nowe tryby działania. Dzięki temu AFM pozwala na pomiary nieosiągalne innymi technikami, a jednocześnie pozostaje bardzo podatny na zmiany i dostosowanie do indywidualnych potrzeb badaczy. Jednym z takich kierunków rozwoju jest ich zastosowanie do pomiarów tarcia w nano- i mikroskali.

Niniejsza praca przedstawia rozbudowę możliwości AFM przez zaprezentowanie nowej metody wytwarzania całkowicie metalowych sond pomiarowych o wysokiej sztywności, a także innowacyjne pomiary wykonane za ich pomocą.

1.1. Ogólne informacje o mikroskopii sił atomowych

Mikroskop sił atomowych jest jednym z najbardziej uniwersalnych urządzeń pomiarowych. Znajduje zastosowanie zarówno w badaniach podstawowych, jak i w przemyśle, do badań mechanicznych (np. twardość [2], moduł sprężystości [3]), badań biologicznych (np. sztywność tkanek [4]), badań elementów elektronicznych (np. rezystywność [5]), charakteryzacji elementów optycznych (np. topografia soczewek [6]). Wynika to zarówno z możliwości pomiarowych, stosunkowo niewysokiej ceny urządzeń, a także samej zasady działania AFM, która pozwala na dużą różnorodność ich projektów i zastosowań.

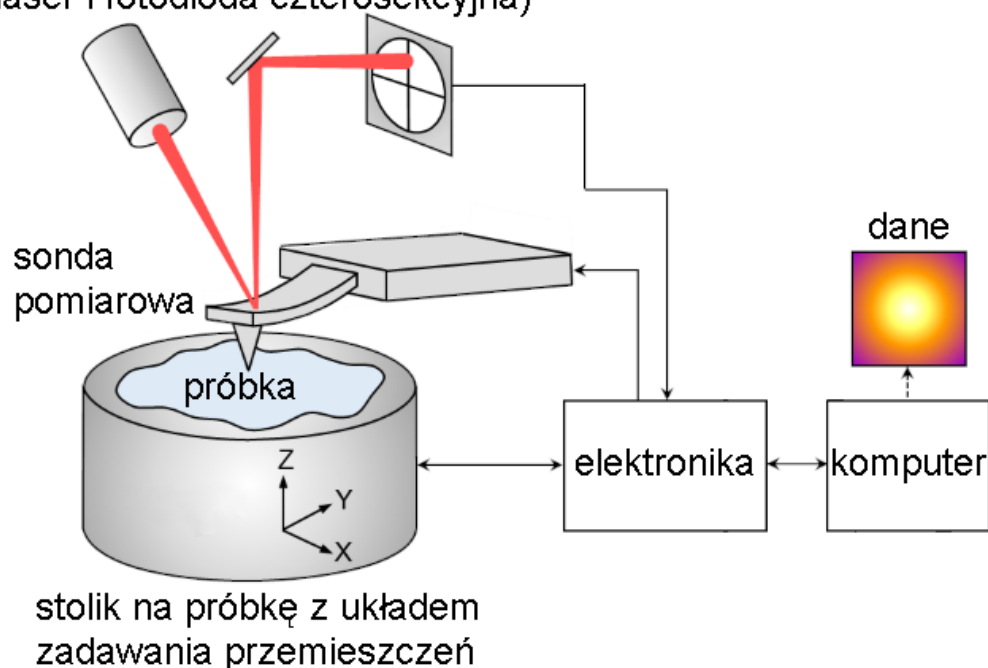
Analizując ogólną konstrukcję AFM wyróżnić można 6 krytycznych podsystemów, które znajdują się w każdym urządzeniu tego typu [7]. Są to:

- elektronika przetwarzająca sygnały – zarówno do sterowania urządzeniem, jak i odczytywania danych,
- stolik na próbkę – przy czym możliwe jest wykonanie AFM bez stolika,

- układ zadawania przemieszczeń – układ pozwalający na przesuwanie sondy po powierzchni próbki, stosowane jest przemieszczanie zarówno stolika na próbkę, sondy pomiarowej lub obu,
- system detekcji położenia sondy – najczęściej stosowana jest fotodioda czterosekcyjna, na którą pada promień lasera odbity od sondy pomiarowej,
- układ wzbudzania drgań sondy – umożliwiające pomiary bezkontaktowe
- sonda pomiarowa – część wchodząca w bezpośredni kontakt z mierzoną próbką, element zużywalny i wymienny.

Rysunek 1 przedstawia powszechnie stosowany układ mikroskopu sił atomowych. Jest to układ ze stolikiem na próbkę z możliwością przemieszczania w 3 osiach, a także z laserową detekcją położenia sondy pomiarowej.

system detekcji położenia sondy
(laser i fotodioda czterosekcyjna)



Rysunek 1. Schemat mikroskopu sił atomowych.

Opracowanie własne na podstawie [8].

Elektronika przetwarzająca sygnały działa dwukierunkowo. Pozwala na sterowanie urządzeniem przez użytkownika, ale także na odczytywanie danych i ich wyświetlanie. Kluczową rolę odgrywa woltomierz homodynowy (nazywany również z ang. wzmacniaczem lock-in), który pozwala na odfiltrowanie sygnału wyjściowego z AFM, nawet jeżeli sygnał ten ma wartość zbliżoną do szumu. Ważna jest również obecność pętli sprzężenia zwrotnego przy sterowaniu przemieszczeniem. Układ taki w czasie skanowania powierzchni utrzymuje sondę w stałym ugięciu – oddala próbkę jeżeli sonda ugina się do góry i przybliża jeżeli sonda ugina się do dołu. Pozwala to utrzymywać stałą siłę pomiędzy sondą i próbką, a także minimalizuje zmianę ugięcia sondy, dzięki czemu system detekcji przemieszczeń zawsze pracuje w optymalnym i liniowym zakresie pomiaru. Ostatnim zadaniem elektroniki mikroskopu jest

przekazywanie danych do komputera, gdzie oprogramowanie pozwala na interakcję z użytkownikiem, a przede wszystkim na wizualizację danych.

Stolik na próbkę nie jest obowiązkową częścią współczesnych mikroskopów sił atomowych. Rozwiązania ze stolikiem, a także bez stolika posiadają różne zalety i wady. Rozwiązania bez stolika dają większą swobodę co do rozmiaru i kształtu mierzonych próbek. Wbudowany stolik ogranicza rozmiary badanych próbek, ale daje projektantom większą swobodę przy projekcie układu zadawania przemieszczeń.

Układ zadawania przemieszczeń może poruszać zarówno stolikiem, jak i sondą. Ważne jest jedynie względne przemieszczanie się sondy względem próbki, tak aby umożliwić skanowanie próbki. Układ ten ma drugorzędne znaczenie, wpływa na szczegóły i użytkowe możliwości konkretnego urządzenia. Ogólnie rzecz biorąc przemieszczanie stolika z próbką jest trudniejsze, ze względu na większą masę. Przez to skanowanie będzie wolniejsze niż przy przemieszczaniu sondy. Najczęściej stosowane są elementy piezoelektryczne, jako pozwalające na uzyskiwanie przemieszczeń nawet poniżej nanometra.

System detekcji przemieszczenia sondy musi pozwalać na precyzyjny pomiar położenia sondy. Stosowane są różnorodne rozwiązania [7], należą do nich:

- efekt tunelowy – czyli w pewnym sensie zastosowanie mikroskopu tunelowego, historycznie pierwsze rozwiązanie, pozwala na bardzo precyzyjne pomiary, ale belka sondy musi być przewodząca. Pomiar wyłącznie ugięcia normalnego;
- interferometria optyczna – skupiona wiązka światła odbija się od belki sondy, a następnie w skomplikowanym układzie optycznym dochodzi do interferencji światła odbitego z pierwotną wiązką. Pomiar wyłącznie ugięcia normalnego;
- czujnik pojemnościowy – ponad belką umieszczony jest czujnik pojemnościowy, w układzie tym belka staje się jedną z okładek kondensatora. Czujnik precyzyjnie mierzy zmianę pojemności w tym układzie i na tej podstawie wylicza zmianę odległości i ugięcie belki. Pomiar wyłącznie ugięcia normalnego;
- sensory piezorezystywne – piezorezystory wbudowane są w belkę sondy pomiarowej. Pod wpływem ugięcia belki zmienia się ich rezystywność, co mierzone jest przez elektronikę mikroskopu. Najczęściej mierzone jest jedynie ugięcie „góra-dół”, ale możliwy jest również pomiar skręcenia. Sondy takie najczęściej stosowane są w mikroskopach dostosowanych do użycia w próżni np. wewnątrz komory mikroskopu elektronowego.
- fotodioda czterosekcyjna – od belki sondy pomiarowej odbija się wiązka lasera, która przez układ optyczny kierowana jest na fotodiodę czterosekcyjną. Fotodioda czterosekcyjna złożona jest z czterech części, a przy neutralnym położeniu światło lasera pada na jej środek jednakowo oświetlając każdą ćwiartkę. Układ elektryczny mierzy różnicę w napięciu pomiędzy poszczególnymi ćwiartkami, która przy położeniu neutralnym jest zerowa. Ugięcie sondy, zmienia położenie plamki lasera na fotodiodzie i zmianę napięcia na poszczególnych ćwiartkach fotodiody. Dzięki dobremu połączeniu

wysokiej precyzji pomiaru i niskiej ceny jest to najpowszechniejsze rozwiązanie w AFM. Największą wadą tego rozwiązania jest to, że nie można go zastosować w mikroskopach działających w próżni. Laser nieprzerwanie padający na belkę, nawet jeżeli ma małą moc, prowadzi do wzrostu jej temperatury. Powietrze chłodzi sondę wystarczająco szybko, ale w próżni belka dość szybko ulega uszkodzeniu. Pozwala zarówno na pomiar ugięcia normalnego, jak i skrzywienia bocznego belki.;

Układ wzbudzania drgań sondy niezbędny jest do pomiarów w trybach bezkontaktowych oraz w kontakcie przerywanym. Najczęściej jest to mały piezoelement pozwalający na wprowadzenie sondy w drgania rezonansowe. Drugim stosowanym rozwiązaniem jest metoda fototermiczna, w której drgania wywoływane są dzięki wykorzystaniu rozszerzalności termicznej belki sondy. Na belkę sondy, tuż przy jej podstawie, pada skupiona wiązka lasera o stosunkowo dużej mocy. Jest ona modulowana z wysoką częstotliwością powodując rozgrzewanie się powierzchni belki, zmianę jej rozmiaru i w konsekwencji drgania. Rzadziej stosowanym rozwiązaniem jest zbudowanie sondy na ramieniu miniaturowego kwarcowego kamertonu – sondy takie nazywane są samowzbudnymi.

Każdy z podzespołów AFM jest kluczowy do jego działania, ale na szczególną uwagę zasługuje sonda pomiarowa. Jest to jedyny element mikroskopu wchodzący w interakcję z badaną próbką. To od parametrów sondy zależy dokładność pomiaru, a także wykonany typ pomiaru. Ponadto jest to jedyny podsystem, na który każdy użytkownik AFM ma wpływ. Dokładny opis sond pomiarowych przedstawiony został w rozdziałach 1.1.1. - 1.1.3.

W pracach nad rozprawą wykorzystywany był mikroskop sił atomowych FlexAxiom (Nanosurf, Szwajcaria). Jest to urządzenie bez stolika na próbkę, w którym przemieszcza się sonda pomiarowa, a drgania sondy wzbudzane są piezoelementem. Detekcja jej ugięcia prowadzona jest przez system laserowy z fotodiodą czterosekcyjną. Jest to jedna z najbardziej powszechnych konstrukcji mikroskopu.

Wyróżnia się trzy główne tryby pomiaru w AFM [7]:

- tryb kontaktowy – ostrze sondy pozostaje w ciągłym kontakcie z badaną próbką. Pozwala na pomiar topografii powierzchni. Jeżeli mikroskop wyposażony jest w pomiar skrzywienia belki to możliwy jest również pomiar siły tarcia;
- tryb z kontaktem przerywanym – belka sondy wprowadzona jest w drgania o częstotliwości zbliżonej do jej częstotliwości rezonansowej. Sonda przemieszczana jest w stałej odległości od powierzchni próbki, tak aby ostrze pomiarowe wchodziło w kontakt z próbką w czasie drgań „w dół”. Możliwy jest zarówno bezpośredni pomiar topografii powierzchni próbki (momenty styku sondy z podłożem), jak i pomiar sił oddziałujących na sondę, które prowadzą do zmiany w fazie jej drgań. Dzięki temu wykryć można zmiany w takich parametrach powierzchni próbki jak sztywność, a w konsekwencji wykryć zmiany materiału próbki. Tryb ten jest delikatniejszy od trybu kontaktowego zarówno dla próbki, jak i dla ostrza pomiarowego. Tryb ten po angielsku nazywany jest „tapping mode”;

- tryb bezkontaktowy – belka sondy wprowadzona jest w drgania o częstotliwości zbliżonej do jej częstotliwości rezonansowej. Sonda przemieszczana jest w stałej odległości od powierzchni próbki, tak aby ostrze nigdy jej nie dotykało. Siły pomiędzy próbką a sondą wpływają na zmianę amplitudy i fazy drgań. Wystarczająco precyzyjna elektronika mikroskopu pozwala na wykrycie nawet ekstremalnie małych zmian, a w konsekwencji na pomiar nawet oddziaływań międzycząsteczkowych między próbką i ostrzem. Dzięki temu tryb ten charakteryzuje się największą zdolnością rozdzielczą i pozwala na obrazowanie nawet pojedynczych molekuł.

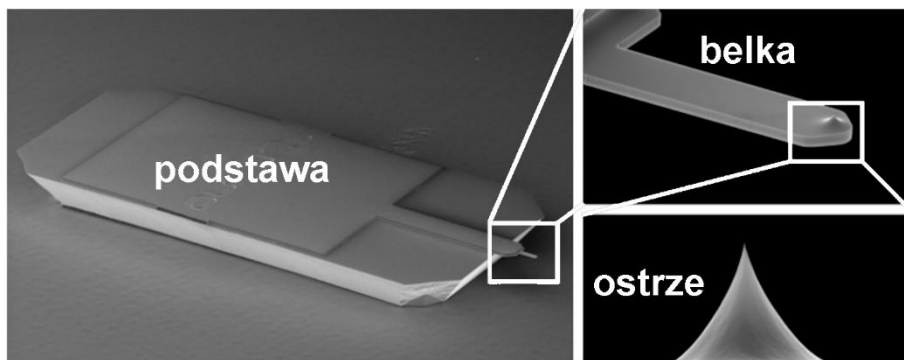
Każdy z ogólnie opisanych powyżej trybów posiada wiele odmian i modyfikacji. Te bardziej zaawansowane tryby pozwalają na pomiar wielu różnych parametrów próbek. Ich właściwości mechanicznych (sztywność, moduł Younga), elektrycznych (rezystywność, praca wyjścia), magnetycznych. Niektóre z nich do działania wymagają specjalnego mikroskopu oraz sondy pomiarowej. Na przykład sondy przewodzącej lub sondy magnetycznej.

Niektóre tryby pomiaru są opatentowane i stosowane tylko w urządzeniach danego producenta. Przykładem może być, zyskujący na dużej popularności w ostatnich latach, tryb „peak force tapping” opatentowany przez firmę Bruker [9,10]. Jest to modyfikacja trybu z kontaktem przerywanym. Podczas każdego kontaktu z próbką zapisywana jest krzywa zbliżania. Metoda ta wymaga bardzo szybkiej elektroniki oraz oprogramowania, ale pozwala na uzyskiwanie informacji o parametrach mechanicznych podłoża z bardzo dużą szybkością i rozdzielczością. Sondami zalecanymi do użycia są takie posiadające jednocześnie częstotliwość rezonansową co najmniej 60 kHz i sztywność poniżej 1 N/m.

Z punktu widzenia niniejszej rozprawy istotny jest jeszcze jeden sposób pomiaru. Czyli punktowe wyznaczanie krzywych zbliżania (z ang. force-distance curve). W tym sposobie pomiaru sonda nie jest przesuwana względem powierzchni próbki, a jedynie zbliżana i odsuwana od powierzchni – osie X oraz Y nie pracują, wykonywany jest tylko ruch w osi Z. Pomiar zaczyna się od sondy w znacznej odległości od powierzchni próbki. Następnie sonda zbliżana jest do powierzchni, po dotknięciu próbki ruch w dół jest kontynuowany aż do osiągnięcia zadanego ugięcia (siły normalnej) sondy. Następnie sonda porusza się do góry, oddala się od powierzchni aż do punktu początkowego. Uzyskana krzywa zależności odległości od siły pozwala na wyznaczenie parametrów mechanicznych próbki – sztywności, modułu Younga. Pozwala także na pomiar siły adhezji pomiędzy sondą a podłożem. Wykorzystywana jest również w procesie kalibrowania sond pomiarowych – dokładny opis w rozdziale 2.5.2.

Rysunek 2. przedstawia typową sondę pomiarową do AFM. Sondę można podzielić na trzy elementy: podstawę, belkę, ostrze (nazywane również końcówką pomiarową).

Podstawa jest największą częścią sondy. Jej głównym zadaniem jest umożliwienie manipulowania sondą. Jej wymiary pozwalają na swobodne uchwycenie sondy pęsetą. Podstawa jest umieszczana w uchwycie mikroskopu. Czasem zapewnia również połączenie elektryczne z mikroskopem. Zdecydowana większość sond posiada podstawy o standardowych wymiarach 3,4 x 1,6 x 0,3 mm (długość x szerokość x grubość).



Rysunek 2. Typowa sonda pomiarowa.
Opracowanie własne na podstawie [11]

Belka jest kluczowa dla parametrów użytkowych i możliwości pomiarowych sondy. Większość sond posiada prostokątne belki. Z punktu widzenia użytkownika belka charakteryzuje się dwoma istotnymi parametrami – sztywnością oraz częstotliwością rezonansową. Sztywność belki wyrażana w N/m wpływa na siłę normalną z jaką można oddziaływać na próbkę w czasie pomiaru. Parametr ten zawiera się w zakresie 0,1 N/m do 250 N/m dla większości sond. Częstotliwość rezonansowa określa przydatność sondy do pomiarów bezkontaktowych oraz z kontaktem przerywanym i wpływa na możliwą do osiągnięcia szybkość skanowania powierzchni. Parametr ten zawiera się w zakresie 15 kHz do 330 kHz dla większości sond.

Ostrze jest jedynym elementem, który wchodzi w interakcję z badaną próbką. To od jego geometrii i czystości zależy jakość i rozdzielczość pomiaru. Zakończenie ostrza powinno być jak najmniejsze, tak aby uzyskać jak największą zdolność rozdzielczą. Charakteryzuje się je podając promień zaokrąglenia końcówki – dla sond krzemowych jest to zakres od 2 nm do 20 nm. Ogólny kształt ostrza również ma wpływ na otrzymywane rezultaty. Ostrze w kształcie stożka, nawet jeżeli będzie bardzo ostro zakończone, nie pozwoli na zobrazowanie powierzchni między dwoma ścianami, na co pozwoli ostrze zakończone długim drutem.

Podsumowując – typowa sonda pomiarowa to sonda wykonana z krzemu o podstawie 3,4 x 1,6 x 0,3 mm, z prostokątną belką pomiarową, z krzemowym ostrzem pomiarowym o promieniu zaokrąglenia końcówki mniejszym niż 20 nm.

1.1.1. Różne rodzaje sond pomiarowych na rynku

Powyżej opisano tylko ogólne parametry sond i ich kształt. Jednak do każdego trybu pomiarowego wymagane są nieco inne sondy. W szczególności specjalne sondy niezbędne są do pomiarów parametrów innych niż tylko topografia (kształt) próbki. Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę sond przeznaczonych do różnych pomiarów.

Do pomiarów w trybie kontaktowym najczęściej stosowane są sondy o bardzo niskiej sztywności. Dzięki temu siła oddziałująca na próbkę jest zminimalizowana, co jednocześnie minimalizuje jej uszkodzenia. Sztywność stosowanych sond zawiera się w przedziale 0,1-0,3 N/m. W połączeniu z niską sztywnością sondy te mają również niską częstotliwość

rezonansową – około 10-20 kHz. Szczególnym przypadkiem trybu kontaktowego jest pomiar siły bocznej, a konkretnie siły tarcia. Ten pomiar nie stwarza żadnych szczególnych wymagań co do sondy pomiarowej.

Tryby z kontaktem przerywanym i bezkontaktowe opierają się na wprowadzeniu sondy w drgania o częstotliwości bliskiej częstotliwości rezonansowej belki. Częstotliwość ta jest więc kluczowym parametrem opisującym sondy do tych trybów. Najczęściej stosowane są sondy o częstotliwości 75 kHz przy sztywności 3 N/m, a także o częstotliwości 300 kHz przy sztywności 40 N/m. Większa sztywność rezonansowa pozwala na pomiary z większą szybkością skanowania [12]. Zależność ta doprowadziła do znacznego wzrostu popularności sond o bardzo wysokiej sztywności w zakresie od 1000 kHz do nawet 5000 kHz. Belki takich sond są bardzo krótkie – ich długość wynosi często poniżej 50 μm .

Pomiar parametrów elektrycznych wymaga, aby sonda przewodziła energię elektryczną. Wynika z tego konieczność stosowania dodatkowych przewodzących powłok po stronie z ostrzem pomiarowym. Taką dodatkową warstwę najczęściej stanowi stop platyny z irydem, ale ze względu na jego niską odporność na zużycie coraz częściej stosowane są inne materiały – domieszkowany diament lub krzemek platyny. Jednocześnie sam mikroskop musi być wyposażony w odpowiednie styki elektryczne łączące sondę z elektroniką sterującą. Pomiar w zależności od badanego parametru może odbywać się w kontakcie (przewodność), jak i bez kontaktu (KPFM - Kelvin Probe Force Microscopy). Stąd więc sondy do pomiarów elektrycznych wykonywane są w wielu wersjach.

Pomiaru parametrów magnetycznych dokonuje się w trybie bezkontaktowym – tak żeby jedynie siła magnetyczna oddziaływała na ostrze. Jednak najczęściej próbkę najpierw skanuje się w trybie kontaktowym lub kontaktu przerywanego, tak aby uzyskać obraz topografii próbki. Stąd więc sondy do pomiarów magnetycznych muszą pozwalać na oba tryby pomiaru, z czego wynika ich częstotliwość rezonansowa ok. 75 kHz przy sztywności 3 N/m. Sondy takie muszą być pokryte po stronie z ostrzem dodatkową cienką warstwą materiału magnetycznego. Najczęściej jest to stop kobaltu i chromu.

Tak jak opisano powyżej wiele sond od strony z ostrzem pokrywanych jest cienkimi warstwami różnych materiałów, aby nadać im oczekiwane właściwości. Niestety z takimi warstwami wiążą się pewne wady. Przede wszystkim warstwy takie mimo niewielkiej grubości (ok. 25 nm) zawsze zwiększają promień zaokrąglenia ostrza pomiarowego. Wiąże się to z pogorszeniem zdolności rozdzielczej takiej sondy. Jednocześnie warstwy te ulegają zużyciu, co prowadzi do dalszego zwiększania promienia zaokrąglenia, a z biegiem czasu również do całkowitego zniknięcia warstwy na końcu ostrza i utracie wymaganych właściwości [13]. Drugim rodzajem warstw stosowanym na sondach jest pokrywanie „tylnej” strony belki pomiarowej. Ma to na celu poprawę odbicia promienia lasera od belki i wzmocnienie sygnału otrzymywanego na fotodiodzie. Najczęściej stosowanymi materiałami na powłoki refleksyjne są złoto i aluminium.

Sondy pomiarowe mają również bardzo zróżnicowane ostrza pomiarowe. Typowe ostrze ma kształt niesymetrycznej piramidy o podstawie zbliżonej do rombu. Ostrze takie umieszczone jest kilkanaście-kilkadziesiąt mikrometrów od końca belki pomiarowej. Zakończenie typowego ostrza pomiarowego charakteryzuje się promieniem zaokrąglenia poniżej 10 nm. Jednak obecność warstw opisanych powyżej zwiększa promień do około 25 nm. Dostępne są również selekcionowane sondy o promieniu poniżej 2 nm.

Promień zaokrąglenia końcówki ostrza decyduje o zdolności rozdzielczej, jednak duży wpływ na otrzymywane obrazy ma również ogólny kształt ostrza [14]. Szczególnie gdy badana próbka charakteryzuje się dużymi zmianami wysokości powierzchni – na przykład, gdy badane są mikroukłady elektromechaniczne. Jeżeli na próbce znajdują się uskoki i stopnie, to sonda pomiarowa zamiast dotykać powierzchnię końcówką ostrza pomiarowego, to dotyka krawędzi stopnia bokiem ostrza. Zamiast uzyskania ostrej krawędzi i pionowej ściany, na obrazie otrzymamy pochyloną ścianę. Typowa sonda ma również niesymetryczne ostrze, więc obrazy będą zniekształcone w różny sposób w zależności od kierunku pomiaru. Stosunek szerokości ostrza względem jego wysokości (z ang. aspect-ratio) to kolejny ważny parametr sondy. Parametr ten zmienia się albo dokonując zmian w procesie produkcji aby otrzymane ostrze było bardziej smukłe, albo modyfikując zwykłe ostrze. Najczęściej poprzez trawienie skupioną wiązką jonów lub osadzanie wiązką jonów lub elektronów.

Zaznaczyć też należy, że ze względu na proces produkcji sond ich parametry są obarczone dużą niepewnością. Bardzo małe wymiary belek pomiarowych sprawiają, że bezwzględnie nieduża zmiana grubości belki (np. 1 μm) jest w tej skali bardzo dużą różnicą względną (25%). Stąd każda drobna zmiana parametrów w procesie wytwarzania wywołana czynnikami losowymi przekłada się na znaczącą różnicę w parametrach otrzymanych sond. Parametry podawane powyżej, a także prezentowane przez producentów dla konkretnych typów sond, są jedynie przybliżone. Sondy jednego typu, zakupione w jednym pudełku, mogą odbiegać od tych oczekiwanych o 50% w górę i w dół. Wyjątkiem są sondy charakteryzowane przez producenta – ich parametry są konkretnie zmierzone. Oczywiście wiąże się to z dużo wyższą ceną pojedynczej sondy.

Azotek krzemu to drugi powszechnie stosowany materiał na sondy. W wyniku stosowanego procesu produkcji sondy te charakteryzują się ostrzem w kształcie piramidy. Ich charakterystyczną cechą jest również belka w kształcie trójkąta. Kształt ten zwiększa sztywność skrętną belki w porównaniu do belki prostokątnej o podobnej sztywności normalnej. Pozwala również na łatwe odróżnienie ich od sond krzemowych. Przez inne parametry mechaniczne azotku krzemu oraz kształt belki, sondy te charakteryzują się innym stosunkiem sztywności normalnej i częstotliwości rezonansowej. Zachowując sztywność poniżej 1 N/m posiadają częstotliwość rezonansową około 70 kHz. Takie połączenie parametrów sprawia, że często wykorzystywane są do badań biologicznych [7].

Część mikroskopów i sond pomiarowych dodatkowo wyposażonych jest w specjalne rozwiązanie ułatwiające równe umieszczanie sond w uchwycie. W rozwiązaniu tym sonda w

podstawie posiada specjalne rowki, a uchwyt dopasowane, wystające struktury pozycjonujące. Podczas umieszczania sondy w uchwycie struktury te dopasowują się do siebie. Dzięki temu belka pomiarowa sondy jest zawsze w tym samym miejscu. Rozwiązanie to ułatwia odpowiednie ustawienie lasera na belce.

1.1.2. Wytwarzanie typowych sond pomiarowych

Typowe sondy pomiarowe do mikroskopów sił atomowych wytwarzane są metodami stosowanymi w szeroko pojętym przemyśle mikroelektronicznym. Technologii stosowanych ogólnie w tej części przemysłu są dziesiątki. Różne rodzaje trawienia, osadzania, domieszkowania, klejenia. Poniżej zamieszczono opis procesu wytwarzania sond pomiarowych z krzemu i azotku krzemu. Spełnia on dwójaką rolę. Po pierwsze przedstawia jak produkowane są najczęściej wykorzystywane sondy pomiarowe. Po drugie przedstawia dokładny opis technik stosowanych również do wytwarzania nietypowych sond, a także do wytwarzania sond metalowych będących tematem niniejszej rozprawy.

Do wytwarzania w skali mikro kluczowa jest technologia fotolitografii. Ogólnie rzecz biorąc służy ona do wytwarzania struktur z fotorezystu na podłożu. Struktury te następnie służą jako formy dla kolejnych procesów. Fotorezyst, najczęściej nazywany skrótowo rezystem, jest to materiał, który pod wpływem promieniowania (najczęściej ultrafioletowego) zmienia swoją strukturę – utwardza się lub osłabia.

Rysunek 3. przedstawia schemat procesu fotolitografii podzielonego na 5 kroków, a także przykład kilku procesów, które wykorzystują rezyst jako formę (numery 6-8). Poniżej szczegółowy opis każdego z nich.

Krok numer 1 na rysunku przedstawia czyste podłoże. Najczęściej w mikrowytwarzaniu stosuje się monokrystaliczny krzem. Czasem już wstępnie pokryty dodatkowymi warstwami – często tlenkiem krzemu, czasem metalami.

Krok numer 2 na rysunku przedstawia podłoże z nałożonym rezystem. Rezysty najczęściej są płynne, należy je więc wylać na podłoże, a następnie rozłożyć do równej warstwy. Najczęściej stosowane do tego są powlekacze obrotowe. Podłoże wraz z kroplą rezystu wprowadzane jest w ruch obrotowy wokół własnej osi. Siła odśrodkowa powoduje rozlanie się rezystu po całej powierzchni podłoża, a także zrzucenie nadmiaru. Do każdego rezystu, rozmiaru podłoża i zastosowania należy zastosować inne parametry wirowania, przede wszystkim prędkość obrotową i czas wirowania.

Krok numer 3 na rysunku przedstawia pierwsze wygrzewanie rezystu, które prowadzi do jego wstępnego utwardzenia. Podzielony jest na dwie części – dla rezystu negatywowego i dla rezystu pozytywowego. Dla obu rezystów następuje odparowanie rozpuszczalnika z warstwy, co prowadzi do jego częściowego utwardzenia. Jednak rezyst negatywowo jedynie gęstnieje, a pozostaje wrażliwy na działanie rozpuszczalników. Rezyst pozytywowo utwardza się całkowicie i staje się odporny na działanie rozpuszczalników.

Krok numer 4 na rysunku przedstawia naświetlanie rezystu światłem ultrafioletowym. Podzielony jest na dwie części – dla rezystu negatywowego i dla rezystu pozytywowego. Na rysunku widać czarną maskę, która blokuje światło tak, aby rezyst został naświetlony tylko w pożądanych miejscach. Rezyst negatywowo utwardza się pod wpływem promieniowania. Dodatkowa energia dostarczona przez światło prowadzi do jego sieciowania. Rezyst pozytywowo staje się rozpuszczalny w naświetlonych obszarach. Energia dostarczona promieniowaniem prowadzi do zmian w strukturze chemicznej, co zmienia podatność na rozpuszczalniki.

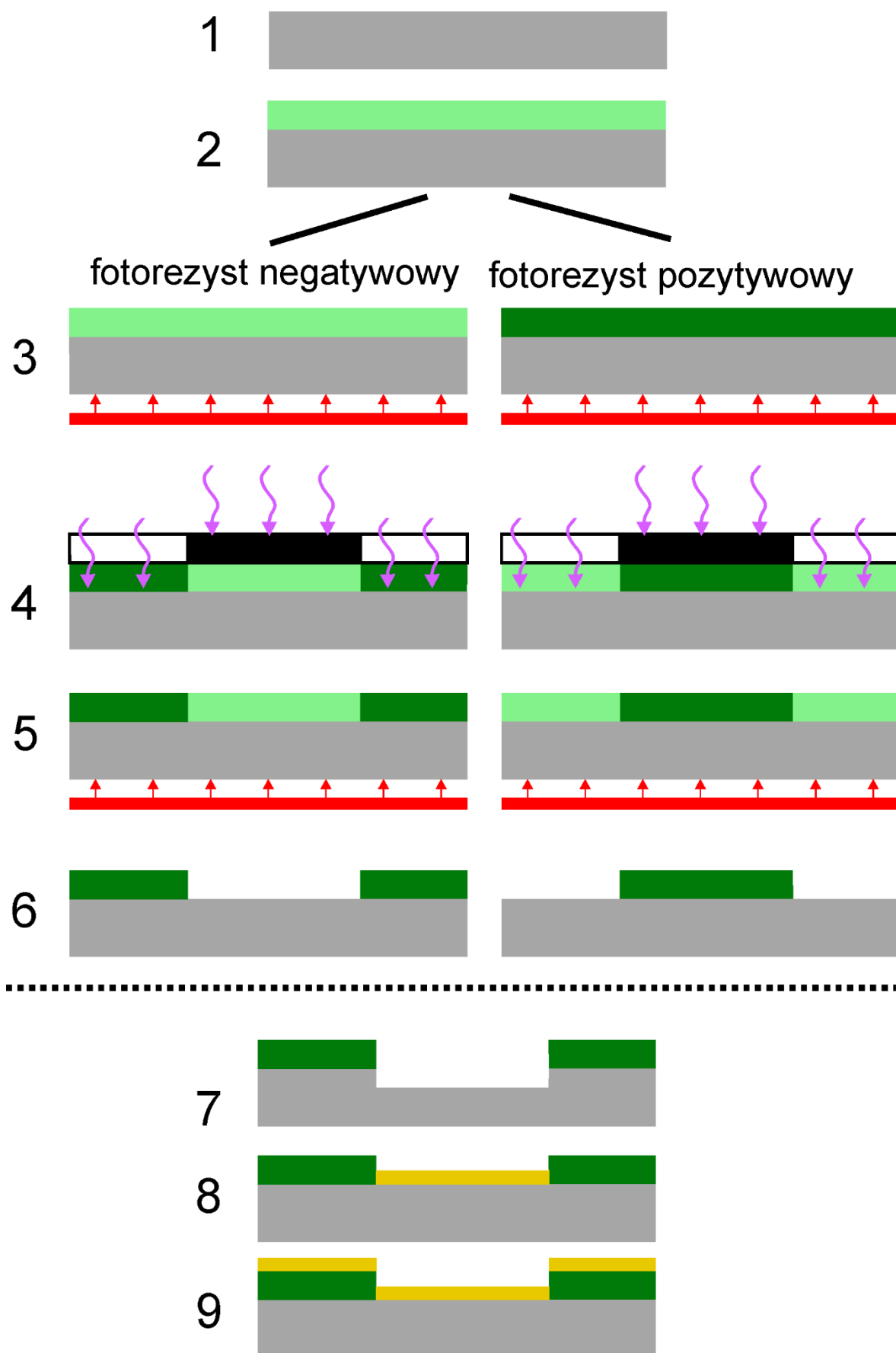
Krok numer 5 na rysunku przedstawia warstwy po naświetlaniu. Najczęściej potrzebny jest tutaj kolejny krok wygrzewania rezystu. Pozwala to na jego ostateczne utwardzenie.

Krok numer 6 na rysunku przedstawia podłoża po wywołaniu rezystu. Wywołanie najczęściej realizowane jest przez kąpiel w specjalnym rozpuszczalniku, który rozpuszcza odpowiednie obszary rezystu. Obszary nienaświetlone dla rezystu negatywowego i obszary naświetlone dla rezystu pozytywowego.

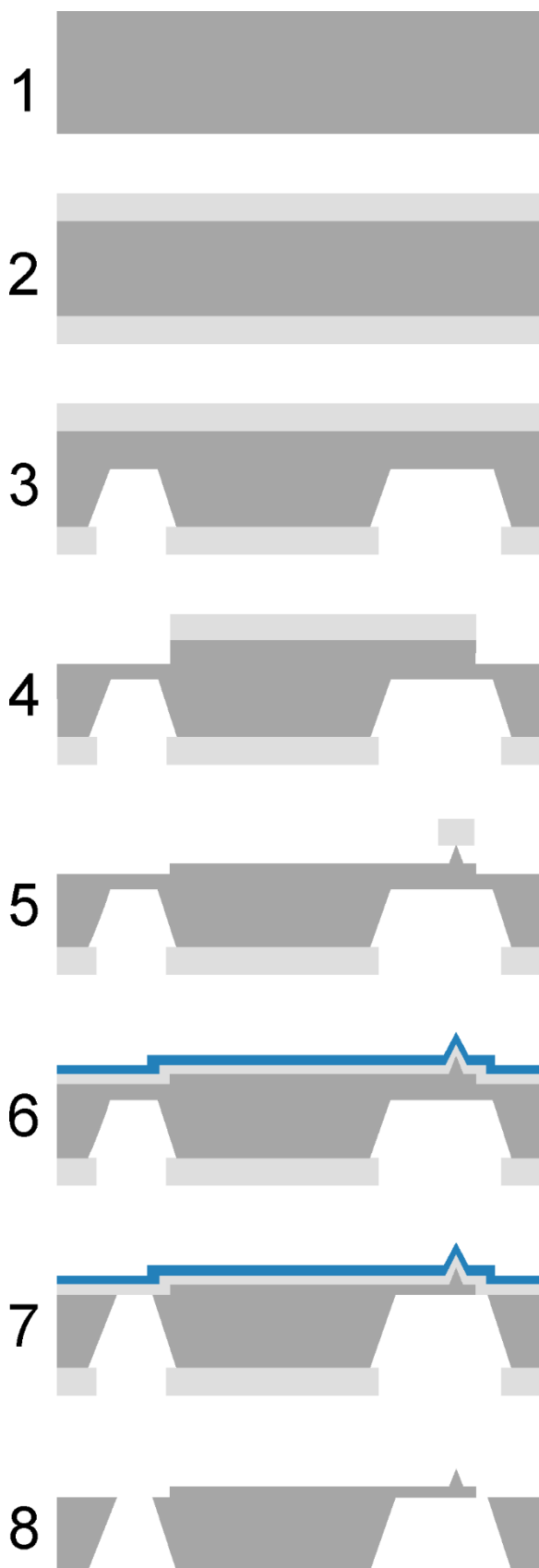
Grafika numer 7 pokazuje rezultat trawienia podłoża. Grafika numer 8 pokazuje rezultat osadzania galwanicznego. Grafika numer 9 pokazuje rezultat osadzania poprzez napyłanie.

Po wykonaniu zaplanowanych procesów warstwę rezystu usuwa się chemicznie.

Rezysty pozytywowe i negatywowe poza opisanymi powyżej różnicami w procesie różnią się jeszcze kilkoma szczegółami użytkowymi. Jednak różnice te nie są istotne z punktu widzenia tej rozprawy.



Rysunek 3. Schemat procesu fotolitografii.



Opracowanie własne na podstawie [15]

Rysunek 4. Przedstawia typowy proces wytwarzania sondy z czystego krzemu podzielony na 8 kroków. Poniżej szczegółowy opis każdego z nich.

Krok numer 1 to czyste podłoże – wafel z monokrystalicznego krzemu o orientacji (100).

Krok numer 2 to podłoże, na którym obustronnie wytworzono warstwę tlenku krzemu.

Krok numer 3 to podłoże, na którym metodą fotolitografii wytworzono wzór na dolnej stronie, następnie wytrawiono warstwę tlenku, a następnie anizotropowo wytrawiono krzem. Prowadzi to do powstania ogólnego gabarytu podstawy sondy. Do trawienia krzemu najczęściej stosuje się wodorotlenek potasu.

Krok numer 4 to podłoże po fotolitografii i trawieniu na górnej stronie, w wyniku którego wytworzony został ogólny kształt belki pomiarowej.

Krok numer 5 to podłoże po kolejnej fotolitografii i anizotropowym trawieniu, które doprowadziło do powstania ostrza pomiarowego. Trawienie to prowadzi się tak długo aż ochronny fragment tlenku krzemu odpadnie.

Krok numer 6 to nałożenie ochronnych warstw tlenku krzemu, a także azotku niklu w celu ochrony kształtu belki i ostrza w kolejnych krokach.

Krok numer 7 to kolejne chemiczne trawienie tylnej strony. W tym kroku uzyskuje się ostateczny kształt belki pomiarowej.

Rysunek 4. Proces wytwarzania sond krzemowych.

Krok numer 8 to usunięcie zbędnych już warstw ochronnych. Uzyskuje się gotowe sondy pomiarowe, które wciąż są połączone cienkimi łącznikami z pozostałościami wafla krzemowego, z którego zostały wykonane.

W procesie wytwarzania sond krzemowych kształt sondy uzyskuje się wykorzystując jedynie procesy ubytkowe – usuwa się niechciany materiał, aż pozostanie kształt podstawy, belki i ostrza. Wszelkie wykorzystane technologie przyrostowe miały na celu jedynie wytworzenie warstw ochronnych.

Drugim najczęściej stosowanym materiałem na sondy pomiarowe jest azotek krzemu. Rysunek 5 przedstawia ogólny schemat procesu ich wytwarzania z podziałem na 10 kroków.

Krok 1 na rysunku to czyste podłoże – monokrystaliczny wafel krzemowy.

W kroku 2 na obu stronach wafla wytwarza się ochronną warstwę tlenku krzemu.

W kroku 3 wykonuje się fotolitografię, a następnie trawienie tlenku krzemu, tak aby odsłonić miejsca, w których powstaną ostrza pomiarowe.

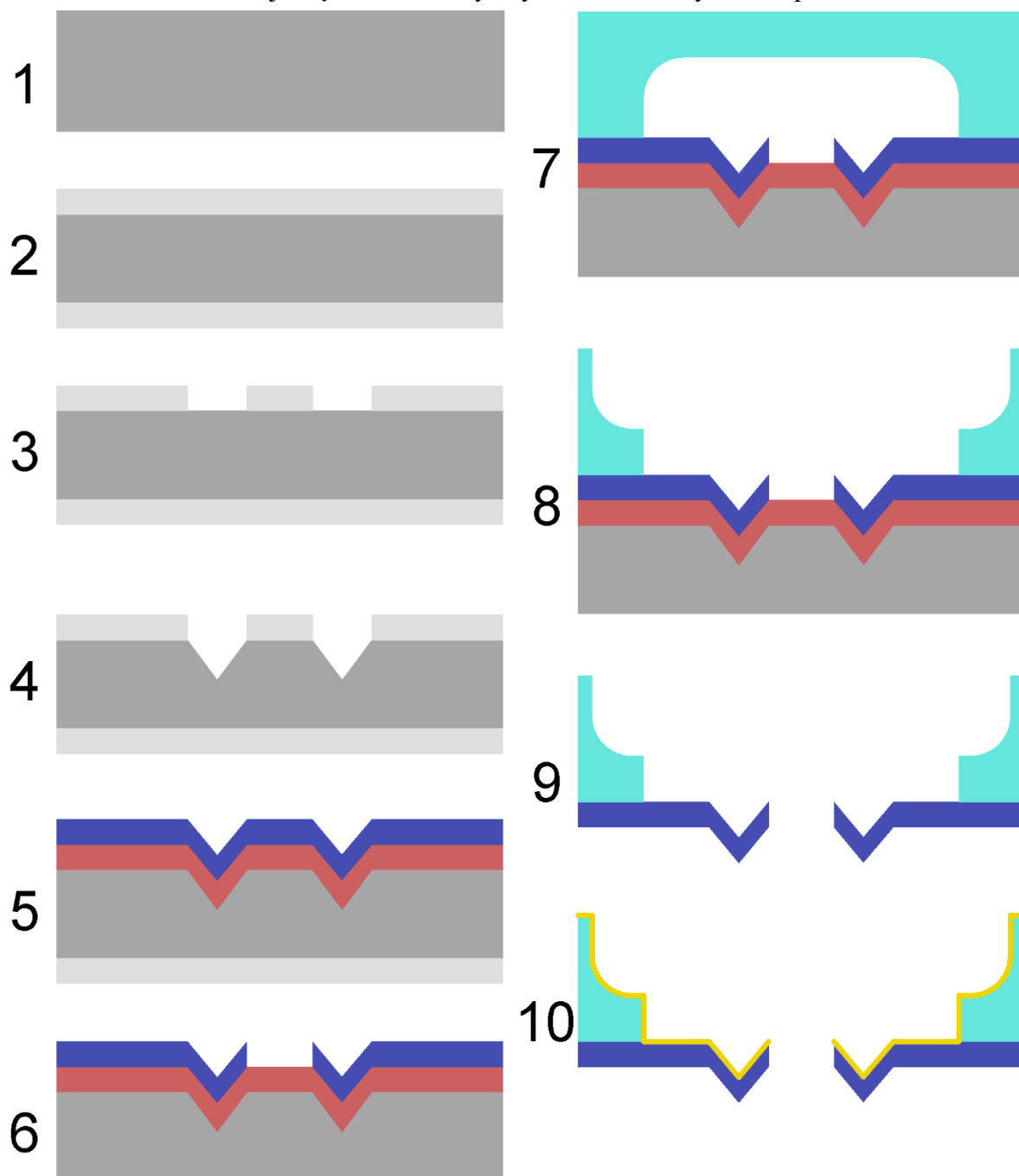
Krok 4 to anizotropowe trawienie krzemu. Prowadzi do powstania w krzemowym podłożu zagłębień w kształcie odwróconej piramidy. Zagłębienia te są formami, które zostaną wypełnione materiałem w celu uzyskania ostrzy pomiarowych. Na koniec usuwa się również niepotrzebną już warstwę ochronnego tlenku krzemu.

W kroku 5 hodzi się na górnej powierzchni wafla warstwę tlenku krzemu, który w procesie wzrostu delikatnie zmienia kształt zagłębień i prowadzi do powstania „ostrzejszego” kształtu [16]. Jednocześnie stanowi on warstwę poświęcalną – czyli taką, która oddziela docelową warstwę od podłoża. Warstwy poświęcalne najczęściej zostają usunięte w trakcie procesu lub już na jego koniec, dzięki czemu warstwa docelowa oddziela się od podłoża. Następnie osadza się na całej powierzchni warstwę azotku krzemu. Grubość tej warstwy określa grubość przyszłych belek pomiarowych. Azotek jednocześnie wypełnia wykonane w poprzednim kroku formy na ostrza pomiarowe. Ostrza i belki stanowią jeden element. Materiał ten najczęściej osadza się metodą CVD (z ang. Chemical Vapour Deposition – osadzanie chemiczne z fazy gazowej).

Krok 6 to najpierw fotolitografia, która określa kształt belek pomiarowych, a następnie trawienie azotku krzemu, tak aby otrzymać belki pomiarowe z ostrzami. Zbędny azotek jest usuwany, pozostają jedynie fragmenty w kształcie belek z ostrzami, a także podstaw sond. Jednak jako, że cała warstwa ma taką samą grubość to konieczne jest jeszcze wykonanie podstaw o grubości pozwalającej na ich swobodne uchwycenie.

Podstawy sond z azotku krzemu najczęściej wytwarza się ze szkła o wysokiej odporności mechanicznej, na przykład borokrzemowego. Szklaną płytkę o odpowiedniej grubości frezuje się tak, aby uzyskać zgrubny kształt podstaw sond. W kroku 7 szklaną płytkę umieszcza się na krzemowym wafle tak, aby przygotowany uprzednio kształt podstaw zgrywał się z kształtem podstaw z azotku krzemu. Następnie przeprowadza się łączenie tych dwóch materiałów w procesie anodowego łączenia. Pod wpływem wysokiej temperatury i przyłożonego napięcia materiały łączą się ze sobą bez obecności żadnego kleju. Zostają ze sobą trwale zespawane.

W kroku nr 8 frezuje się szkło tak, aby uzyskać ostateczny kształt podstaw.



Rysunek 5. Wytwarzanie sond z azotku krzemu.

Opracowanie własne na podstawie [17]

Krok numer 9 to usunięcie zbędnego już tlenku krzemu i odseparowanie sond od krzemowego podłoża. W konsekwencji uzyskuje się gotowe sondy. Większość sond z azotku krzemu pokrywana jest dodatkowo warstwą złota po „górnej” stronie tak, aby zapewnić możliwość odbicia światła lasera w typowych AFM. Często pokrywa się tak całą powierzchnię belki i podstawy, jak pokazano w kroku 10. Jednak stosuje się również pokrycia częściowe tylko na fragmencie belki. Czasem pokrywa się również „dolną” stronę z ostrzem – w celu umożliwienia pomiarów elektrycznych.

1.1.3. Modyfikacje krzemowych sond i inne sondy

Powyżej opisane sondy dostępne są na rynku od wielu producentów i duży ich wybór pozwala na wykonywanie szerokiej gamy pomiarów. Jednak w środowisku naukowym nierzadko niezbędne jest wykonanie pomiarów jeszcze bardziej niestandardowych. Często dostosowanych do jednego konkretnego projektu, badania, próbki. Stąd w literaturze znajduje wiele opisów modyfikowania typowych sond, a także wytwarzania sond od podstaw. Poniżej znajduje się kilka pokrótce opisanych przykładów.

Jednym z najpopularniejszych sposobów na modyfikację krzemowych sond, jest wytwarzanie nanodrutów na ostrzach. Stosowane są bardzo zróżnicowane technologie ich wytwarzania. Można wytworzyć nanodruty ze srebra w roztworze i przymocować je do czubka sondy za pomocą siły adhezji [18]. Do krzemowej sondy można przykleić cienki drut, a następnie zaostrzyć go za pomocą FIB, co pozwala osiągnąć promień zaokrąglenia poniżej 5 nm [19]. Bardzo małe druty można również hodować na ostrzu krzemowym za pomocą wzrostu indukowanego emisją polową elektronów [20].

Częstą metodą modyfikacji sond krzemowych jest przyklejanie do nich kulek jako ostrza pomiarowego. Realizowane jest to w różny sposób, a także do spełnienia różnych celów. Chen i inni [21] przyklejali kulki o średnicy 23 μm , aby uzyskać dłuższe ostrze i mocniejszy sygnał skręcenia sondy w czasie pomiaru tarcia. Michałowski i Łuczak [22] do samodzielnie wykonanych belek z cienkiej blachy przyklejali kulki o średnicy 400 μm , aby uzyskać dużą powierzchnię styku z próbką.

Céspedes wraz z zespołem [23] otrzymywali częściowo metalowe sondy poprzez modyfikację sond z azotku krzemu. Na całą powierzchnię sondy napyłali warstwę aluminium, które następnie było utleniane. Następnie za pomocą skupionej wiązki jonów usunęli warstwę tlenku aluminium z czubka ostrza pomiarowego, odsłaniając w ten sposób aluminium. Dzięki temu mogli za pomocą osadzania elektrochemicznego wytworzyć końcówkę z niklu, która wymagała zaostrzenia za pomocą FIB. Sondy te były przeznaczone do pomiarów magnetycznych.

Czasem stosowaną metodą wytwarzania ostrzy pomiarowych z metalu jest „druk 3D”, a dokładniej to ujmując metody FEBID (z ang. Focused Electron Beam Induced Deposition) oraz FIBID (z ang. Focused Electron Beam Induced Deposition), czyli osadzanie z fazy gazowej indukowane skupioną wiązką elektronów lub jonów. Metody te pozwalają na otrzymywanie ostrzy o bardzo dużym stosunku wysokości do średnicy [24], a także na otrzymywanie ostrzy o specyficznych wymaganych kształtach [25].

1.2. Motywacja i geneza pracy

Motywacja do podjęcia tej tematyki wyniknęła bezpośrednio z badań prowadzonych w Pracowni Warstwy Wierzchniej w Zakładzie Mechaniki Materiałów w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN. Badania tribologiczne na różnych parach

materiałów pokazały pewne braki w istniejących urządzeniach pomiarowych. Klasyczny tribometr pozwalał na zadanie obciążeń rzędu 1 - 10 N (makroskala), natomiast AFM pracował z obciążeniami rzędu 1 nN - 50 μ N (nanoskala). Niemożliwe było więc wykonanie pomiarów w skali mikro, czyli z obciążeniami rzędu 50 μ N - 500 mN (mikroskala). Jednocześnie wybór materiałów na pary tarcie ograniczony był poprzez przeciwpróbki stosowane w tych urządzeniach. Czyli kulki o średnicy 6 mm w tribometrze (najczęściej szafir, ceramika, stal) i sondy w AFM (najczęściej krzem i azotek krzemu). Wytworzenie sond AFM z innych materiałów oraz o większej sztywności pozwoliłoby na rozszerzenie zakresu osiągniętych sił i dostępnych materiałów przeciwpróbek, co w konsekwencji pozwoliłoby na wykonanie wcześniej nieosiągalnych badań w mikroskali.

Równolegle w związku z realizacją projektu UWIPOM2 konieczne było zmierzenie parametrów pracy miniaturowego łożyska tocznego. Ze względu na bardzo małe rozmiary – średnica zewnętrzna poniżej 1 mm – spodziewane były również bardzo niskie opory ruchu. Do tych badań niemożliwe byłoby zastosowanie komercyjnych siłomierzy albo momentomierzy. Konieczne byłoby zbudowanie specjalnego tribometru lub skorzystanie z pośrednich metod pomiarowych. Wyprodukowanie własnej metalowej sondy do AFM o specjalnie dobranych parametrach (duża sztywność normalna, niska sztywność na skręcenie) pozwoliłoby wykorzystać mikroskop sił atomowych.

Zainteresowanie społeczności naukowej takimi sondami i pomiarami wynika z kilku obecnie badanych problemów naukowych, również takich niezwiązanych z tribologią.

Pierwszym z nich jest tribologia z dużymi obciążeniami. Przy czym „duże obciążenia” dotyczą sił normalnych osiągniętych w AFM. Czyli takich w mikroskali w zakresie 50 μ N – 500 mN. Zazwyczaj w tym zakresie sił do badań wykorzystywany jest „TriboIndenter” [26] lub specjalnie budowane do tego celu urządzenie [27]. Zastąpienie tych niestandardowych urządzeń powszechnie stosowanymi AFM zwiększyłoby wiarygodność wyników, upowszechniło możliwość wykonywania takich badań i ułatwiło cały proces.

Drugim jest wykorzystanie sztywnych sond jako bazy do ich modyfikacji. Na przykład poprzez przyklejenie kulek, co jeszcze bardziej zwiększa możliwości pomiarów tribologicznych.

Trzecim jest zastosowanie metalowych sond do pomiarów właściwości elektrycznych i magnetycznych.

1.3. Aktualny stan wiedzy

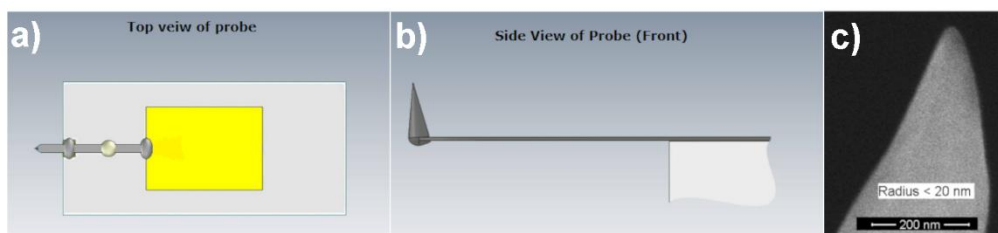
Przegląd literatury naukowej oraz komercyjnych rozwiązań obecnych na rynku, przedstawiony w poniższych podrozdziałach, wskazał obszary, w których możliwy jest dalszy rozwój mikroskopii sił atomowych. Pokazał potencjalne zastosowania dla sond o wysokiej sztywności i z materiałów innych niż krzem i azotek krzemu. Pozwolił również na wstępną selekcję metod wytwarzania, zrozumienie ich mocnych i słabych stron oraz kierunek rozwoju.

1.3.1. Metalowe sondy AFM na rynku

Przegląd rozwiązań dostępnych komercyjnie na rynku wskazał tylko jednego producenta oferującego sondy całkowicie metalowe. Przy czym na potrzeby tej rozprawy za całkowicie metalowe sondy uznaje się sondy, których całe ostrze, a także belka pomiarowa wykonane są z metalu.

Jedynym producentem posiadającym całkowicie metalowe sondy pomiarowe w normalnej ofercie jest Rocky Mountain Nanotechnology LLC (Utah, USA). Według informacji zawartych na stronie internetowej producenta [28] ich twórcą jest naukowiec Clayton Williams. Znalaziono również najwcześniejszą publikację tegoż autora, w której używa platynowych sond [29]. Niestety opis ich wytwarzania jest bardzo skrótowy, wspomina jedynie o wytwarzaniu ich z drutu, otrzymywaniu ostrza przez elektrochemiczne trawienie, a także polerowaniu belki. Nie odnaleziono patentu, który opisywałby te sondy – najprawdopodobniej twórca postanowił nie patentować tego rozwiązania. Najważniejszym źródłem informacji pozostaje więc strona internetowa producenta.

Sondy te reklamowane są jako doskonałe do pomiarów w trybach elektrycznych, ponieważ całe ostrze i belka wykonane są z metalu. Charakteryzują się więc dobrą przewodnością, a zużywanie się ostrza nie prowadzi do usunięcia przewodzącej warstwy. Sondy te mają podstawę wykonaną z materiału ceramicznego i mają kształt prostopadłościanu. Jako, że ceramika jest nieprzewodząca, to na jej dolnej powierzchni umieszczone jest złote pole kontaktowe, do którego łączy się elektronika AFM. Belka z ostrzem przymocowana jest do podstawy (i złotego pola) za pomocą przewodzącej żywicy epoksydowej. Rysunek 6. przedstawia zbiór rysunków sond pobranych ze strony internetowej producenta.



Rysunek 6. Rysunki zaczerpnięte ze strony internetowej Rocky Mountains Nanotechnology.

Części rysunku: a) widok na sondę od dołu, b) widok na sondę od boku, c) zdjęcie SEM ostrza pomiarowego.

Opracowanie własne na podstawie [28]

Producent oferuje sondy z ostrzami wykonanymi z czystej platyny, a także ze stopu platyny z irydem. Dla wszystkich oferowanych sond deklaruje promień zaokrąglenia końcówki pomiarowej poniżej 20 nm. Tabela 1 prezentuje zebrane dane oferowanych sond z czystej platyny. Dla porównania z innymi sondami warto podać właściwości fizyczne platyny, które wpływają na sztywność i częstotliwość rezonansową: gęstość 21450 kg/m^3 , a także moduł Younga 160 GPa. Jak widać sondy te mają szeroki zakres sztywności, jednak stosunkowo nieduże częstotliwości rezonansowe. W konsekwencji lepiej dopasowane są do wymagań pomiarów w trybach kontaktowych niż bezkontaktowych.

Tabela 1. Parametry dostępnych platynowych sond firmy Rocky Mountain Nanotechnology.

Nazwa	Sztywność [N/m]	Częstotliwość rezonansowa [kHz]	Długość belki [μm]	Szerokość belki [μm]
25Pt200	250,0	65	200	50
25Pt300	14,0	15	300	110
25Pt400	6,0	9	400	110
12Pt300	0,7	7	300	60
12Pt400	0,3	4	400	60

Wszyscy pozostali producenci oferują jedynie sondy krzemowe pokrywane cienką warstwą metalu na potrzeby pomiarów elektrycznych i magnetycznych. Warstwy te wykonywane są z różnych materiałów. Najczęściej stosowanymi powłokami na potrzeby pomiarów elektrycznych są: platyna, stop platyny z irydem, złoto. Natomiast na sondach dedykowanych do pomiarów magnetycznych stosowane są powłoki z materiałów magnetycznych – kobaltu, chromu i ich stopów.

Metalowe warstwy na krzemowych sondach pomiarowych pozwalają na pomiary elektryczne i magnetyczne. Jednak zawsze prowadzą do zwiększenia promienia zaokrąglenia ostrza, a w konsekwencji do pogorszenia rozdzielczości pomiarów. Jednocześnie warstwy takie są podatne na uszkodzenia mechaniczne i używanie ich do pomiarów w kontakcie w nieunikniony sposób prowadzi do ich zużycia [13,30]. Podczas gdy zużycie i zwiększenie promienia zaokrąglenia prowadzi jedynie do pogorszenia rozdzielczości obrazowania, tak wytarcie się przewodzącej warstwy prowadzi do utraty przewodnictwa.

Niekiedy jako powłokę przewodzącą do pomiarów elektrycznych stosuje się syntetyczny diament domieszkowany boronem. Taki materiał jest przewodzący, nie jest magnetyczny i charakteryzuje się dużą wytrzymałością mechaniczną. Jednak pokryte nim ostrza mają duży promień zaokrąglenia – rzędu nawet 100 nm. Dzięki temu sondy takie również sprawdziłyby się w pomiarach tribologicznych.

1.3.2. Wytwarzanie metalowych sond

Jak pokazano w poprzednim rozdziale na rynku łatwo dostępne są tylko sondy z platyny od jednego producenta. Jednak wiele innych osób i zespołów badawczych próbowało wcześniej wytwarzać sondy AFM z metalu. Większość z nich opisanych zostało w recenzowanych publikacjach, ale tę tematykę obejmuje też kilka patentów. Poniżej zamieszczono przegląd literatury w tym zakresie.

Zespół Kolchuzhina wytworzył sondę pomiarową ze złotego drutu [31]. Punktem wyjścia w ich procesie był drut o średnicy 50 μm, który został spłaszczony w części swojej długości. Spłaszczona część stała się belką sondy, a wciąż okrągła część drutu została wygięta, aby uformować ostrze pomiarowe. Ostrze pomiarowe zostało następnie zaostrome metodami

elektrochemicznymi. Tak przygotowana belka z ostrzem została przyklejona za pomocą żywicy epoksydowej do podstawy uzyskanej ze standardowej sondy krzemowej. Sonda ta została następnie wykorzystana do pomiarów topografii w trybie kontaktu przerywanego, a także do pomiarów właściwości elektrycznych. Autorzy podkreślają przydatność otrzymanej sondy w trybach elektrycznych, a także w spektroskopii ramanowskiej. Jako wadę wskazali trudność wyprodukowania sondy o niskiej sztywności, która nadawałaby się do trybu kontaktowego.

Podobne podejście do wytwarzania sond na potrzeby spektroskopii ramanowskiej przedstawił Rodriguez wraz z zespołem [32]. Punktem wyjścia w tym procesie również był drut o średnicy $50\text{ }\mu\text{m}$, ale wykonany z czystego srebra. Część drutu również została spłaszczona pomiędzy dwoma szklanymi płytkami, aby uzyskać płaską powierzchnię belki. Pozostała część drutu została wygięta, aby uzyskać ostrze pomiarowe. Jednak ostrze zostało przygotowane w znacznie prostszy sposób – drut został docięty na długość za pomocą ostrej żyłki. Według autorów pozwoliło to na osiągnięcie promienia zaokrąglenia równego 16 nm .

Kolejny sposób na wytwarzanie metalowych sond z drutu zaprezentowali Han oraz Ahn [33]. Jako materiał wyjściowy zastosowali drut o średnicy $100\text{ }\mu\text{m}$ z czystego wolframu. Drut został na jednym końcu wygięty o 90° , tak aby uformować zgrubny kształt belki sondy AFM. Dzięki zastosowaniu wolframu, możliwe było wykorzystanie, znanej użytkownikom mikroskopów tunelowych metody elektrochemicznej do jego zaostrenia. Dzięki temu jego promień zaokrąglenia wynosił 24 nm . Następnie do wolframowego drutu przyklejono krzemową belkę komercyjnej sondy AFM, która miała stanowić „zwierciadło” odbijające promień lasera. Cały drut zaś został przyklejony do krzemowej podstawy. Otrzymana w ten sposób sonda charakteryzowała się długością $1100\text{ }\mu\text{m}$, sztywnością 3521 N/m (wyznaczone poprzez symulacje metodą elementów skończonych), a także częstotliwością rezonansową 253 kHz (wyznaczone poprzez symulacje metodą elementów skończonych).

Zou w swojej publikacji prezentuje wybór różnych metod wytwarzania sond pomiarowych wspólnie określonych mianem procesu „odlewnia i przenoszenia” (z ang. mould-and-transfer) [34]. W ogólności metody te opierają się na takim samym schemacie postępowania jak dla sond z azotku krzemu opisanych w rozdziale 1.1.2. Czyli na podłożu krzemowym wytrawia się wgłębienia, które pełnią rolę form na ostrza pomiarowe. Następnie na całe podłoże nakłada się warstwę poświęcalną. Następnie za pomocą fotolitografii definiuje się kształt belek pomiarowych i osadza materiał na sondy pomiarowe. Podstawy sond są przyklejane do belek, a po usunięciu warstwy poświęcalnej sondy zostają uwolnione od podłoża. Autorzy w szczególności podkreślają możliwość wykonania ostrza i belki z dwóch różnych materiałów. W tym celu najpierw osadza się materiał w formie na ostrza, a następnie materiał na belki, aby otoczył on i połączył się z ostrzami. Autorzy podkreślają też możliwość zastosowania różnych materiałów na ostrza i belki, wymieniają oni: metale, polimery i azotek krzemu.

Luber wraz z zespołem wykonał sondy pomiarowe ze stopu miedzi z hafnem [35]. To podejście również jest bliźniaczo podobne do wytwarzania sond z azotku krzemu. Główna różnica wynika z zastosowanych materiałów. W tym wypadku warstwą poświęcalną napyłoną

na krzem był stop glinu z molibdenem, a jako materiał na belki i ostrza napyłony został stop miedzi z hafnem. Do belek zostały przyklejone standardowe podstawy z krzemu. Tak wykonane sondy charakteryzowały się nieznacznym, acz widocznym wygięciem pod wpływem naprężeń wewnętrznych. Zaprezentowane ostrza pomiarowe miały promień zaokrąglenia około 10 nm. Wytworzone przez nich sondy użyte zostały do pomiaru topografii powierzchni z wykorzystaniem trybu z kontaktem przerywanym.

Zespół Hantschela wykorzystał bardzo podobną metodę do powyższej, aby wykonać sondy z niklu [36]. Głównymi różnicami jest zastosowanie chemicznego osadzania bezprądowego do wytworzenia warstwy niklu formującego ostrza i belki. Jako podstawy wykorzystano typowe krzemowe podstawy, które zostały najpierw metalizowane, a następnie przylutowane do sond. Główną innowacją wspominaną przez autorów było skrócenie procesu produkcji dzięki uwalnianiu sond od podłoża przez ich odrywanie.

Sondy najbardziej zbliżone do opisywanych w tej rozprawie wykonał Rasmussen [37]. Podobnie jak w poprzednich opisanych pracach, jako bazę do wytwarzania sond wykorzystał krzem z wytrawionymi formami na ostrza pomiarowe. Podobnie jak przy sondach z azotku krzemu na powierzchni została wyhodowana warstwa tlenku krzemu – miała ona na celu zmniejszyć promień zaokrąglenia ostrzy. Jednak w kolejnym etapie na wafle napyłona została warstwa złota o podwójnym przeznaczeniu – była warstwą poświęcalną, a także warstwą przewodzącą energię elektryczną. Następnie z fotorezystu wytworzona została forma, która została wypełniona poprzez galwaniczne osadzenie niklu. Dzięki temu osadzany materiał pojawiał się tylko w miejscach odsłoniętych przez fotorezyst. Podstawa również została wytworzona poprzez galwaniczne osadzenie niklu – dzięki temu cała sonda została wykonana z jednego metalu i była pojedynczym elementem. Autorzy zaprezentowali ostrza o promieniu zaokrąglenia mniejszym niż 100 nm.

Całkowicie inne podejście do wytwarzania sond zaprezentował Hantschel z zespołem [38]. Jako podstawę do wytwarzania wykorzystano przezroczysty kwarcowy wafel. Na jego powierzchni napyłono warstwę poświęcalną, a następnie warstwę ze stopu niklu z cyrkonem. Przy czym warstwę NiZr wykonano tak, aby celowo wprowadzić do niej duże naprężenia – najpierw rozciągające, a potem ściskające. Następnie za pomocą fotolitografii zdefiniowano kształt podstawy i belek sond, a zbędny materiał wytrawiono pozostawiając sondy przytwierdzone do warstwy poświęcalnej. Ostatecznie delikatnie wytrawiono część warstwy poświęcalnej, tak aby została usunięta spod belek, ale pozostała pod podstawami. Doprowadziło to do uwolnienia belek, które pod wpływem naprężeń wewnętrznych wygięły się w łuk. W tym układzie ostrzem pomiarowym była końcówka belki pomiarowej. Otrzymana sonda składała się z bardzo dużej kwarcowej podstawy, która wymagała specjalnego uchwytu w mikroskopie. Promień lasera, aby trafić na belkę, musiał przejść przez podstawę. Na środku podstawy znajdowała się belka pomiarowa wygięta w łuk, której wolny koniec był jednocześnie ostrzem pomiarowym. Według obliczeń autorów, wykonanych na podstawie obrazowania specjalnej wzorcowej próbki, ostrze miało promień zaokrąglenia w granicach 15-25 nm.

1.3.3. Tribologia w różnych skalach

Zagadnienia tribologiczne są bardzo istotne dla projektowania oraz użytkowania wszelkich maszyn. Tarcie przekłada się bezpośrednio na zużywaną energię i koszt eksploatacji [39]. Tempo zużywania się połączeń ruchomych zaś wprost przekłada się na koszty związane z naprawą i wymianą elementów. Stąd zagadnienia te są powszechnie badane zarówno w przemyśle, jak i w badaniach podstawowych.

Do badań tarcia ślizgowego najpowszechniej wykorzystywane są tribometry w skali makro. Wytwarzane są przez wielu producentów i posiadają zróżnicowane geometrie układu pomiarowego [39]. Niezależnie od ich geometrii zasada działania jest taka sama – dwa elementy są do siebie dociskane z zadaną siłą normalną, a następnie są poruszane względem siebie z zadaną szybkością ruchu. Stosowanymi geometriami są najczęściej:

- obracający się dysk z nieruchomą przeciwpróbką,
- obracający się cylinder z nieruchomą przeciwpróbką,
- nieruchoma próbka z przeciwpróbką wykonującą ruch posuwisto-zwrotny,
- obracająca się kulka oparta na nieruchomych kulkach.

Zakres obciążenia normalnego możliwego do zadania zależy od konkretnego urządzenia – sposobu zadawania siły normalnej, a także rozdzielczości pomiaru siły tarcia. Dzięki mnogości urządzeń dostępnych na rynku zakres możliwych sił jest bardzo szeroki – od dziesiątej części niutona, aż do tysięcy niutonów. Na rynku dostępne są również tribometry dostosowane do pomiarów sił rzędu miliniutonów. Takie urządzenia nazywane są mikrotribometrami i najczęściej są jedynie zminiaturyzowanymi wersjami tradycyjnych tribometrów o takiej samej geometrii pomiaru, a jedynie innymi czujnikami sił [40].

Z punktu widzenia badań podstawowych główną wadą urządzeń oferowanych komercyjnie jest ograniczenie do konkretnego kształtu próbek i przeciwpróbek. Stąd bardzo często do badań podstawowych naukowcy sami projektują dostosowany do ich potrzeb tribometr. Jest to możliwe dzięki bardzo prostej zasadzie działania – niezbędne jest jedynie przesuwanie dwóch elementów względem siebie przy jednoczesnym pomiarze siły. Zaprojektowanie urządzenia konkretnie do własnych badań jest więc stosunkowo proste dzięki wykorzystaniu komercyjnych podzespołów – stolików liniowych, prowadnic, sprężyn, czujników siły, czujników przemieszczenia i tym podobnych. Dzięki temu możliwe jest dostosowanie geometrii pomiaru, a także zakresu mierzonych sił do indywidualnych potrzeb [41–44].

Do pomiarów tarcia z bardzo małymi obciążeniami (poniżej mikroniutona) wybór dostępnych urządzeń jest bardzo mały. Najczęściej stosowanym komercyjnym urządzeniem jest TriboIndenter (Bruker, USA), który jest de facto nanotwardościomierzem z dodatkowym modulem pozwalającym na przesuwanie wgłębnika i pomiar siły bocznej. Urządzenie to pozwala na zadawanie i pomiar sił w zakresie 1-1000 μN [45,46]. Jednak ze względu na swoją wysoką cenę, a także ograniczenia związane z używanymi końcówkami pomiarowym

(przeciwpróbkami) stosowany jest zazwyczaj do pomiaru odporności na zużycie nietypowych powierzchni [47] i adhezji warstw [48], a nie do typowych badań tarcia.

Urządzeniem zaprojektowanym specjalnie z myślą o pomiarze bardzo małych sił jest SFA, z angielskiego Surface Force Apparatus [49,50]. Urządzenie zaprojektowane do badań adhezji pomiędzy dwoma atomowo gładkimi powierzchniami. Składa się z bardzo dokładnego systemu zadawania przemieszczeń, stolika na próbkę zawieszonego na sprężynach o niskiej sztywności, a także systemu optycznego pozwalającego na bardzo dokładny pomiar powierzchni styku próbek na podstawie interferometrii. SFA wykorzystuje specyficzny kształt próbek – dwa prostopadłe do siebie półwalce o atomowo gładkiej powierzchni z miki. Powierzchnia kontaktu pomiędzy nimi jest taka sama jak pomiędzy sferą i płaszczyzną. Urządzenie to zostało również rozbudowane o możliwość zadawania i pomiaru siły bocznej [48]. Ze względu na opisaną geometrię SFA jest bardzo często wykorzystywany do badania tarcia płynnego, czyli w obecności cienkich warstw (w tym o grubości pojedynczej molekuly) płynów i smarów [51]. Jest również wykorzystywany do badania zachowania surfaktantów [52], specjalistycznych klejów [53] czy na przykład kwasów tłuszczowych [54]. SFA wykorzystywany jest do pomiarów sił w zakresie 0,1-100 mN.

Mikroskopy sił atomowych są idealnym narzędziem do badań tribologicznych w nanoskali. Zazwyczaj stosowane są one do pomiarów z siłą normalną poniżej 50 μN [55,56]. Część badaczy nawet siłę normalną rzędu 5 μN określa jako „dużą” [57]. Wykorzystanie sond o bardzo małym promieniu zaokrąglenia ostrza pozwala na pomiary siły tarcia z rozdzielczością struktury krystalicznej podłoża [58]. AFM pozwala również na pomiar siły tarcia przy ujemnej sile normalnej. Siła taka definiowana jest jako siła wywołana adhezją pomiędzy sondą i podłożem, a nie naciskiem sondy na podłoże. To znaczy sonda ugięta jest ku dołowi (jest przyciągnięta do podłoża), a nie ugięta ku górze. Osiągane są siły nawet poniżej -40 nN [58,59]. Do badań tarcia za pomocą AFM często modyfikuje się sondę poprzez przyklejenie do niej kulki [21,60]. Zabieg taki pozwala zwiększyć powierzchnię kontaktu. Osiągnięcie wyższych sił normalnych możliwe jest po odpowiednim zmodyfikowaniu sondy pomiarowej, na przykład poprzez przyklejenie kulki do belki w niewielkiej odległości od podstawy sondy. Sprawia to, że efektywna długość belki jest dużo niższa, a więc w jej sztywność znacznie rośnie [61]. Możliwe jest uzyskanie dzięki temu siły normalnej około 3 mN. Jednak zabieg taki sprawia również, że znacznie rośnie sztywność skrętna belki i zwiększa się niepewność pomiaru.

Szczególnym wyzwaniem w mikroskali jest stworzenie oraz zbadanie łożysk kulkowych. Najmniejsze komercyjnie dostępne łożyska kulkowe w formie samodzielnego elementu produkowane są jako łożyska poprzeczne o średnicy zewnętrznej 3 mm. Elementy toczne mają w nich średnicę 0,5 mm. Natomiast firma MinebeaMitsumi reklamowała się stworzeniem najmniejszego na świecie w pełni funkcjonalnego łożyska [62] o średnicy zewnętrznej 1,5 mm i kulkach o średnicy 0,25 mm. Było to łożysko wykonane ze stali nierdzewnej i posiadało separator na kulki. Tradycyjne łożyska są jednak trudne do zintegrowania z urządzeniami typu

MEMS, które produkowane są zupełnie innymi metodami niż urządzenia w makroskali. Stąd łożyska toczne w mikroukładach najczęściej są uproszczone i ich bieżnie są częścią elementów rotora i statora urządzenia, a kulki umieszczone są wewnątrz bez separatora. Działanie takich uproszczonych łożysk bada się bezpośrednio w finalnym urządzeniu [63–67], a pomiar momentu hamowania (tarcia) nie odbywa się bezpośrednio. Obliczany jest na podstawie obserwacji zachowania rotora i czasu, który jest mu potrzebny na wyhamowanie z zadanej prędkości obrotowej. Elementy toczne (kulki) zastosowane w cytowanych pracach mają średnicę w zakresie 285-500 μm . Przykładowe zakresy sił i momentów z tych badań to moment tarcia poniżej 2 μNm [64], czy obciążenie normalne poniżej 100 mN [65], uproszczony współczynnik tarcia 0,025 [66]. Ze względu na trudności z pomiarem tak małych sił i momentów nawet większe tribometry [68] do badań tarcia tocznego z kulkami o średnicy 1,5 mm wykorzystują metodę bezwładnościową do wyznaczania parametrów. Wyniki w cytowanym badaniu były na poziomie współczynnika tarcia poniżej 0,001, przy obciążeniu normalnym poniżej 35 mN i ogólnym momencie hamowania poniżej 10 μNmm . Badania na tej samej zasadzie prowadzone są również dla ruchu posuwisto-zwrotnego z tocznymi łożyskami liniowymi [69] – zmierzony współczynnik tarcia to około 0,05 dla obciążenia 400 mN.

1.4. Cel i teza pracy

Cel pracy można podzielić na dwie części, które są zależne od siebie i nierozdzielnie powiązane. Pierwszą z nich jest opracowanie metody wytwarzania metalowych sond pomiarowych do mikroskopów sił atomowych o szerokim i niespotykanym dotąd zakresie sztywności. Drugą częścią jest użycie tych sond do wykonania pomiarów tribologicznych, które bez nich nie byłyby możliwe. Tarcia ślizgowego z obciążeniem 1 mN na warstwach, które potencjalnie miałyby zastosowanie jako powłoki przeciwzużyciowe w mikrołożyskach tocznych, oraz do pomiaru oporów ruchu w mikrołożyskach tocznych.

Teza pracy: Metalowe sondy do mikroskopów sił atomowych pozwolą na uzyskanie sztywności w zakresie od 2 N/m do 1000 N/m i w konsekwencji na pomiary tribologiczne z obciążeniem od 10 μN 1 mN, a także pomiar siły bocznej od 10 μN do 1 mN

1.5. Program badań

Praca nad badaniami, a także rozprawą doktorską postępowała zgodnie z przedstawionym poniżej programem badań.

- a) przegląd literatury
- b) teoretyczne opracowanie metody wytwarzania sond AFM
- c) badania eksperymentalne nad metodą wytwarzania sond AFM oraz jej optymalizacja
- d) badania tarcia ślizgowego pomiędzy materiałami na części mikrołożysk tocznych
- e) badania oporów ruchu w łożysku kulkowym
- g) sformułowanie wniosków z pracy

2. Wytwarzanie całkowicie metalowych sond

Opis wytwarzania całkowicie metalowych sond przedstawiony poniżej składa się z siedmiu części, które opisane zostały w kolejności chronologicznej. Zaczynając od wstępnego, teoretycznego planu na własną metodą wytwarzania popartą obliczeniami spodziewanych parametrów metalowych sond pomiarowych. Następnie szczegółowo opisano poszczególne procesy wykorzystywane w tej metodzie oraz ich praktyczne zastosowanie wraz z napotkanymi problemami. Trudności te wymusiły zmiany w pierwotnym planie, więc opisano również dopracowany proces wytwarzania możliwy do powtarzalnego stosowania. Opisano również metody kalibrowania sond, a także zaprezentowano przykładowe wytworzone sondy.

2.1. Zaproponowany proces wytwarzania sond

Przegląd obecnego stanu wiedzy na temat metod wytwarzania metalowych sond opisany w rozdziale 1.3.1. ukazał ich mocne i słabe strony. Tym samym stanowił punkt wyjścia do opracowania własnego procesu. Jako główną wadę metod opisanych w literaturze podkreślić należy zastosowanie kosztownych materiałów i procesów technologicznych. Powszechnie wykorzystywane są podłoża krzemowe, które są drogie, a ich obróbka wymaga specjalistycznego wyposażenia. Za korzystne należy uznać zastosowanie podejścia bottom-up, czyli wytwarzania przyrostowego, na przykład poprzez osadzanie materiału. Typowe techniki wytwarzania ubytkowego takie jak frezowanie czy nawet cięcie laserem nie zapewniają wystarczającej precyzji w tej skali.

Głównym celem projektowanego procesu było wytworzenie metalowej sondy pozwalającej osiągnąć parametry wskazane w tezie pracy. Czyli uzyskanie obciążenia normalnego w czasie pomiaru w zakresie od 10 μN do 1 mN, do czego wymagane są sondy o sztywnościach w zakresie od 1 N/m do 1000 N/m. Dodatkowo należy wskazać ogólne, techniczne i praktyczne wymagania co do samych sond, które pozwolą na ich swobodne stosowanie jako zamiennik sond krzemowych:

- wymiary podstawy 3,4 x 1,6 x 0,3 mm (długość x szerokość x wysokość),
- długość belki pomiarowej w zakresie 50-500 μm ,
- szerokość belki pomiarowej w zakresie 20-150 μm .

Ograniczenie wymiarów gabarytowych nie wynika jedynie z chęci zachowania podobieństwa do sond krzemowych. Większość mikroskopów sił atomowych na rynku posiada układy optyczne dostosowane do sond krzemowych. Są to również układy mocno zminiaturyzowane. Zastosowanie dłuższych i szerszych belek może prowadzić do zasłonięcia całego widoku z kamery i trudności z ustawieniem sondy na próbce. Zastosowanie belek krótszych i węższych może prowadzić do trudności z ustawieniem promienia lasera na belce, osłabieniem sygnału na fotodiodzie i nawet niemożności ich użycia. Podobnie zmiana wymiarów podstawy może utrudnić prawidłowe umieszczenie sondy w uchwycie w AFM lub uniemożliwić jej uchwycenie.

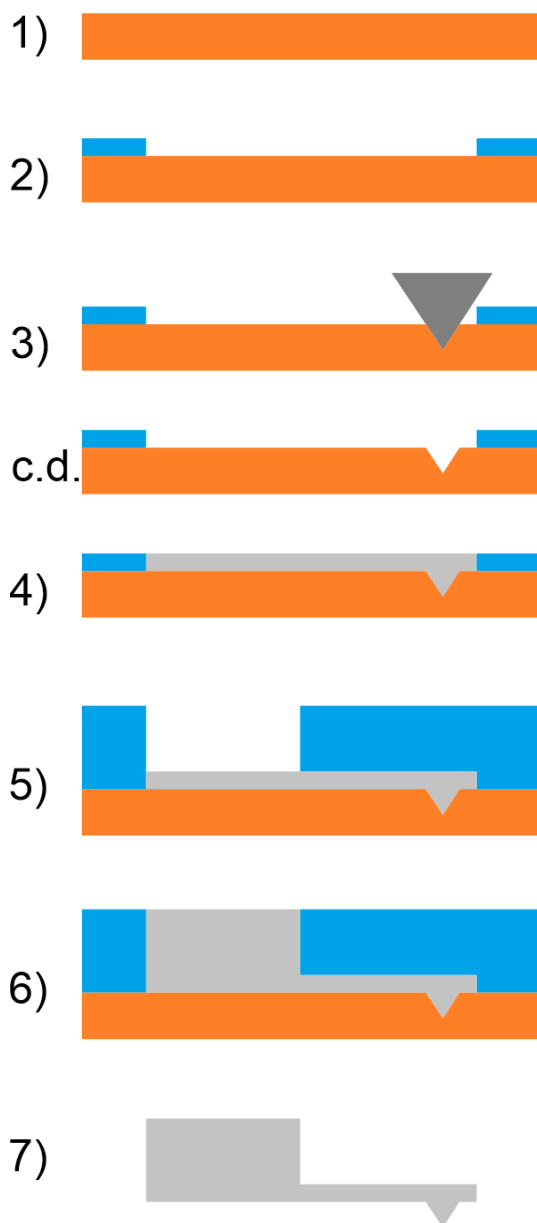
Jako podstawę nowego procesu przyjęto poniższe, ogólnie zdefiniowane wymagania i cele:

- ograniczenie liczby kosztownych i czasochłonnych technologii,
- minimalizacja liczby kroków procesu względem procesów opisanych w literaturze,
- możliwość automatyzacji procesu i zastosowanie go w produkcji masowej.

Biorąc pod rozwagę wnioski wyciągnięte z przeglądu literatury, a przede wszystkim własne doświadczenie i możliwości laboratoriów w IPPT PAN opracowano plan własnej metody. Przyjęto również metodę bottom-up jako zapewniającą duże możliwości i łatwość skalowalności produkcji. Przy czym jako technologię wytwarzania sond zaplanowano elektrochemiczne osadzanie, z którym autor pracy posiada doświadczenie.

Do wytworzenia formy definiującej kształt sondy zaplanowano fotolitografię. W celu obniżenia kosztów postanowiono zastosować metal jako materiał podłoża zamiast powszechnie stosowanego krzemu. Przy metodzie bottom-up parametry podłoża nie mają aż tak kluczowego i bezpośredniego wpływu na otrzymane sondy, a więc tańsze i łatwiejsze w obróbce podłoże pozwoli na duże oszczędności. Kolejnym ważnym czynnikiem jest to, że metal przewodzi energię elektryczną, a więc będzie można bezpośrednio na nim dokonywać elektrochemicznego osadzania bez potrzeby wcześniejszego wytwarzania warstw pośrednich. Doprowadzi to do zmniejszenia liczby kroków w całym procesie.

Wytworzenie ostrza pomiarowego jest jednym z najtrudniejszych etapów, ponieważ ostrze to musi być bardzo ostro zakończone. Komercyjne sondy krzemowe posiadają promień zaokrąglenia poniżej 20 nm, a niektóre nawet poniżej 2 nm. Zaokrąglenie to jest otrzymywane dzięki trawieniu krzemu przy wykorzystaniu jego fizycznej struktury. Podejście takie jest niemożliwe w przypadku metalu. Rozwiązaniem tego problemu jest niestandardowe wykorzystanie pomiaru twardości za pomocą indentacji. W procesie tym metal jest plastycznie odkształcany za pomocą bardzo ostrego diamentowego wgłębnika. Najczęściej stosowane w nanoindentacji są wgłębniki w kształcie piramidy o trzech ścianach – wgłębnik Berkovicha lub wierzchołek sześciianu (cube corner). Wysokiej jakości wgłębniki posiadają promień zaokrąglenia zbliżony do sond AFM. Jeżeli elektroosadzanie chemiczne pozwoli na dokładne wypełnienie tego odcisku to otrzymane zostanie ostrze pomiarowe spełniające wymagania.



Wstępnie zaplanowany proces wytwarzania całkowicie metalowych sond składał się z kilku prostych etapów. Rysunek 7. przedstawia uproszczony przebieg procesu. Ukazuje on pojedynczą sondę w przekroju przez płaszczyznę symetrii.

Proces można podzielić na 7 etapów:

- 1) przygotowanie podłoża,
- 2) pierwsza fotolitografia – przygotowanie formy na pierwszą warstw sondy,
- 3) wytłaczanie – przygotowanie formy na ostrze pomiarowe,
- 4) elektroosadzanie pierwszej warstwy sond,
- 5) druga fotolitografia – przygotowanie formy na drugą warstwę sondy,
- 6) elektroosadzanie drugiej warstwy sondy,
- 7) usunięcie zbędnego materiału – otrzymanie sondy.

Szczegółowy opis wszystkich etapów, jak i badania nad nimi prowadzone zawarty jest w rozdziale 2.3. Badania poszczególnych etapów doprowadziły do wprowadzenia zmian w zaplanowanym procesie.

Rysunek 7. Schemat procesu wytwarzania metalowych sond.

2.2. Obliczenia teoretycznych parametrów sond

Jako, że zdecydowana większość sond AFM powszechnie używanych i dostępnych komercyjnie na rynku produkowana jest z krzemu, to ich parametry są mocno ustandaryzowane. Tabela 2. przedstawia zebrane razem najważniejsze parametry najczęściej wykorzystywanych sond AFM.

Tabela 2. Typowe parametry sond AFM.

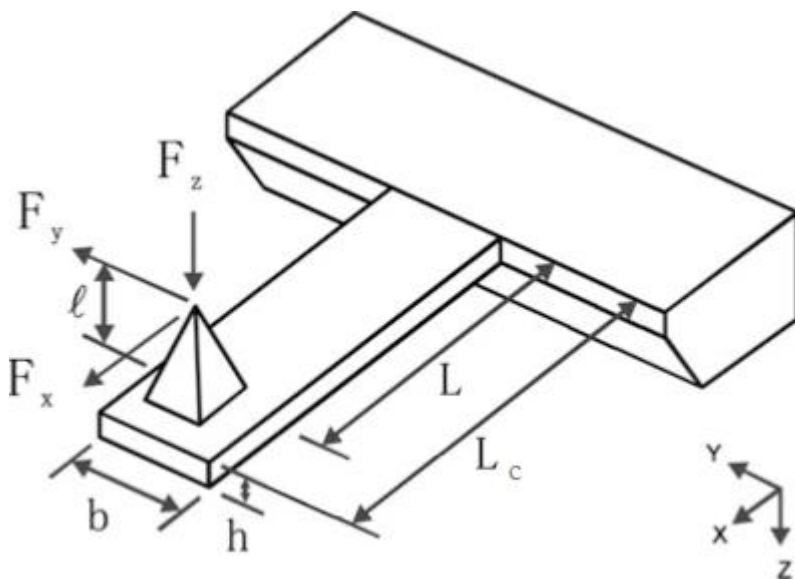
Typ badania	Sztywność [N/m]	Częstotliwość rezonansowa [kHz]	Długość belki [μm]
Pomiar kontaktowy	~0,2	~15	~450
Pomiar przerywany (miękki)	~3,0	~75	~225
Pomiar przerywany (standardowy)	~40,0	~300	~125
Pomiar przerywany z ultra-wysoką częstotliwością	~85,0	~1500	~65

Powyższe parametry wynikają głównie z przeznaczenia sond. Pomiar w kontakcie wymaga niskiego nacisku na badaną próbkę, stąd kluczowym parametrem jest niska sztywność, a pozostałe parametry wynikają z tego wymagania. Dla pomiarów w kontakcie przerywanym kluczowa jest częstotliwość rezonansowa – wyższa pozwala na szybsze pomiary i jest preferowana przy niektórych zaawansowanych trybach działania mikroskopów. Niższa pozwala na delikatniejsze oddziaływanie na próbkę. Sondy do innych typów pomiarów, jak pomiary elektryczne, nanoindentacja, pomiary biologiczne zazwyczaj produkowane są jako modyfikacje standardowych sond – najczęściej jako nałożenie dodatkowych warstw na ostrze i belkę lub zmodyfikowanie końcówki pomiarowej (ostrza).

Całkowicie metalowe sondy produkowane zgodnie z opisanym autorskim procesem jako wykonane z metali o właściwościach fizycznych (gęstość, moduł Younga) znacznie odmiennych od krzemu będą również posiadać odmienne parametry mechaniczne. Niemożliwe będzie otrzymanie sond o takich samych wymiarach belki, sztywności i częstotliwości rezonansowej jak sondy krzemowe. Konieczne jest określenie, który z tych parametrów jest kluczowy, a które mogą ulec zmianie z minimalnym wpływem na możliwości sond. Najłatwiejszym do modyfikowania parametrem, który jednocześnie najmniej wpływa na walory użytkowe sondy jest grubość belki pomiarowej. Dla pomiarów kontaktowych najważniejsza jest niska sztywność. Dla pomiarów w kontakcie przerywanym najważniejsza jest częstotliwość rezonansowa.

Do tego celu przeprowadzono serię prostych obliczeń mających określić jakie wymiary powinny posiadać belki sond z różnych metali. Geometria typowej belki sondy pomiarowej to prosta belka jednostronnie utwierdzona (ang. cantilevered beam przez co czasem nazywana

kantylewerem). Analiza obliczeniowa takiej geometrii jest dość prosta i opiera się na teorii Eulera-Bernoulliego. Poniższe obliczenia oparto na opisie Bhushana [7], który przedstawił schemat obliczeń już odpowiednio uproszczony i dostosowany do sond AFM.



Rysunek 8. Schemat belki pomiarowej z zaznaczonymi wymiarami.

Oznaczenia na rysunku: L – długość belki do ostrza, L_c – całkowita długość belki, b – szerokość, h – grubość, l – wysokość ostrza, F_z – siła normalna, F_y – siła boczna, F_x – siła wzdłużna.

Opracowanie własne na podstawie [7].

Rysunek 8 przedstawia belkę pomiarową z wymiarami oznaczonymi zgodnie z danymi we wzorach do obliczeń.

Sztywność belki dana jest wzorem:

$$k = \frac{3EJ}{L^3} \left[\frac{N}{m} \right], \quad (1)$$

gdzie: E – moduł Younga w Pa, J – moment bezwładności przekroju w m^4 , L – długość belki do ostrza w m – przy czym na potrzeby wstępnych obliczeń przyjęto $L=L_c$, ponieważ nie jest znane położenie ostrza względem końca belki.

Moment bezwładności przekroju dla typowej belki, w której przekrój jest prostokątem:

$$J = \frac{bh^3}{12} [m^4], \quad (2)$$

gdzie: b – szerokość belki pomiarowej w m, h – grubość belki pomiarowej w m.

Pierwsza częstotliwość rezonansowa

$$\omega_0 = \frac{\lambda_0^2}{2\sqrt{3}} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \frac{h}{L_c^2} \left[\frac{rad}{s} \right] = \frac{\lambda_0^2}{2\sqrt{3}} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \frac{h}{L_c^2} \frac{1}{2\pi} [Hz], \quad (3)$$

gdzie: $\lambda_0 = \pi \cdot 0,596864$, ρ – gęstość materiału w kg/m^3 , L_c – długość całkowita belki w m.

Zaznaczyć należy, że przedstawione obliczenia wykonane zostały jedynie w celach orientacyjnych, żeby sprawdzić jakich parametrów oczekiwać. Miały również dać pewne wyobrażenie, co do tego jak poszczególne wymiary wpływają na ostateczne parametry. Miały

również pozwolić wytworzyć w sobie intuicję, co do wpływu różnych niepewności napotykanych w procesie wytwarzania. Podstawiono szerokość i grubość z zakresu wskazanego w poprzednim rozdziale. Wcześniej nie definiowano możliwego zakresu dla grubości, ponieważ jest to parametr drugorzędny pod względem użytkowym sondy. Jednak ze względów na praktyczne ograniczenia wybranej metody wytwarzania należy określić ten zakres na 1-50 μm , a ze względu na największą powtarzalność rezultatów można go zawęzić nawet do 2-15 μm . Zaznaczyć należy również, że podczas gdy wytworzenie belek o grubości 50 μm jest możliwe, tak może być problematyczne pod względem praktycznym.

Na potrzeby badań realizowanych w ramach niniejszej pracy wytwarzane będą sondy o indywidualnie dobranych parametrach do zaplanowanych badań tribologicznych. Również takie o bardzo wysokiej sztywności, która jest nieosiągalna dla sond krzemowych. Jednak te wstępne obliczenia wykonano mając jako cel 3 rodzaje sond – do pomiarów kontaktowych, o częstotliwości rezonansowej około 80 kHz (do pomiarów w kontakcie przerywanym), a także o sztywności powyżej 1000 N/m. Dzięki temu zostanie sprawdzona możliwość zastosowania sond metalowych w innych badaniach i porównanie ich z sondami krzemowymi.

Pierwsze obliczenia wykonano dla sond z niklu. W poniższych obliczeniach przyjęto następujące stałe: moduł Younga – $E = 200 \text{ GPa}$ (na podstawie własnych niepublikowanych badań oraz [70]), gęstość – $\rho = 8900 \text{ kg/m}^3$ [71]. Dla porównania parametry krzemu to w przybliżeniu: $E = 150 \text{ GPa}$ [49,72], $\rho = 2300 \text{ kg/m}^3$ [7,71]. Zauważyć można, że moduł Younga, który wpływa na sztywność ma zbliżoną wartość. Jednak znacznie różni się gęstość, która ma duży wpływ na częstotliwość rezonansową.

Tabela 3 przedstawia obliczone parametry sond z niklu o częstotliwości rezonansowej około 80 kHz. Przyjęto stałe wartości szerokości i długości, a następnie dopasowano grubość tak, aby osiągnąć częstotliwość rezonansową 80 kHz. Warto zwrócić uwagę na teoretyczną sondę o wymiarach 150 x 50 x 2,5 μm (L x b x h), która posiada parametry najbardziej zbliżone do komercyjnych sond krzemowych. Dodatkowo zauważyć można, że takie założenia dały potencjalne sondy o bardzo szerokim zakresie sztywności – od kilku do kilkuset N/m.

Tabela 3. Teoretyczne parametry sond z niklu o częstotliwości rezonansowej około 80 kHz.

Grubość [μm]	Długość [μm]	Szerokość [μm]					ω_0 [kHz]
		50	75	100	125	150	
0,25	50	0,3	0,5	0,6	0,8	0,9	77
2,5	150	11,6	17,4	23,1	28,9	34,7	85
9	300	67,5	101,3	135,0	168,8	202,5	77
16	400	160,0	240,0	320,0	400,0	480,0	77
26	500	351,5	527,3	703,0	878,8	1054,6	80
Sztywność [N/m]							

Tabela 4. przedstawia obliczone parametry sond z niklu o niskiej sztywności do pomiarów w trybie kontaktowym. Warto zwrócić uwagę na teoretyczną sondę o wymiarach 400 x 50 x 2,5 μm (L x b x h), która posiada parametry najbardziej zbliżone do komercyjnych sond krzemowych.

Tabela 4. Teoretyczne parametry sond z niklu do pomiarów kontaktowych.

Grubość [μm]	Długość [μm]	Szerokość [μm]					ω_0 [kHz]
		50	75	100	125	150	
0,5	50	2,5	3,8	5,0	6,3	7,5	153
1	150	0,7	1,1	1,5	1,9	2,2	34
2	300	0,7	1,1	1,5	1,9	2,2	17
2,5	400	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8	12
3	500	0,5	0,8	1,1	1,4	1,6	9
Sztywność [N/m]							

Tabela 5. przedstawia obliczone parametry sond z niklu o bardzo wysokiej sztywności. Ograniczono sprawdzane parametry do szerokości od 100 μm oraz długości od 300 μm . Podczas gdy największą sztywność można uzyskać dla bardzo krótkich sond, to ze względu na planowane zastosowanie, za praktyczne uznano tylko belki o dużych wymiarach.

Tabela 5. Teoretyczne parametry super sztywnych sond z niklu.

Grubość [μm]	Długość [μm]	Szerokość [μm]			ω_0 [kHz]
		100	125	150	
18	300	1080,0	1350,0	1620,0	153
24	400	1080,0	1350,0	1620,0	115
30	500	1080,0	1350,0	1620,0	92
Sztywność [N/m]					

Kolejne obliczenia wykonano dla sond ze srebra. W poniższych obliczeniach przyjęto następujące stałe: $E = 83 \text{ GPa}$ [73], $\rho = 10490 \text{ kg/m}^3$ [71]. Moduł Younga jest ponad dwa razy mniejszy niż w przypadku niklu, a gęstość jest o 18% większa.

Tabela 6. przedstawia obliczone parametry sond ze srebra o częstotliwości rezonansowej około 80 kHz. Przyjęto stałe wartości szerokości i długości, a następnie dopasowano grubość tak, aby osiągnąć częstotliwość rezonansową 80 kHz. Teoretycznie sonda o wymiarach 50 x 150 x 0,5 μm (L x b x h), posiada parametry najbardziej zbliżone do komercyjnych sond krzemowych. Jednak ze względu na jej bardzo niską grubość praktyczne jej wyprodukowanie może być trudne. Drugą kandydatką o zbliżonych parametrach jest sonda o wymiarach

150 x 50 x 4 μm (L x b x h). Dodatkowo zauważyć można, że takie założenia dały potencjalne sondy o bardzo szerokim zakresie sztywności – od kilku do kilkuset N/m.

Tabela 6. Teoretyczne parametry sond ze srebra o częstotliwości rezonansowej około 80 kHz.

Grubość [μm]	Długość [μm]	Szerokość [μm]					ω_0 [kHz]
		50	75	100	125	150	
0,5	50	1,0	1,6	2,1	2,6	3,1	91
4	150	19,7	29,5	39,3	49,2	59,0	81
16	300	157,4	236,1	314,8	393,5	472,2	81
27	400	319,1	478,6	638,2	797,7	957,2	77
45	500	756,3	1134,5	1512,7	1890,8	2269,0	82
Sztywność [N/m]							

Tabela 7. przedstawia obliczone parametry sond ze srebra o niskiej sztywności do pomiarów w trybie kontaktowym. Warto zwrócić uwagę na teoretyczną sondę o wymiarach 400 x 50 x 2 μm (L x b x h), która posiada parametry najbardziej zbliżone do komercyjnych sond krzemowych.

Tabela 7. Teoretyczne parametry sond ze srebra do pomiarów kontaktowych.

Grubość [μm]	Długość [μm]	Szerokość [μm]					ω_0 [kHz]
		50	75	100	125	150	
0,5	50	1,0	1,6	2,1	2,6	3,1	91
1	150	0,3	0,5	0,6	0,8	0,9	20
2	300	0,3	0,5	0,6	0,8	0,9	10
3	400	0,4	0,7	0,9	1,1	1,3	9
4	500	0,5	0,8	1,1	1,3	1,6	7
Sztywność [N/m]							

Tabela 8. przedstawia obliczone parametry sond ze srebra o bardzo wysokiej sztywności. Ograniczono sprawdzane parametry do szerokości od 100 μm oraz długości od 300 μm . Podczas gdy największą sztywność uzyskiwano by dla bardzo krótkich sond, to ze względu na planowane zastosowanie za praktyczne uznano tylko belki o dużych wymiarach. Grubość wymagana do otrzymania pożądaných parametrów jest już bardzo duża.

Tabela 8. Teoretyczne parametry super sztywnych sond ze srebra.

Grubość [μm]	Długość [μm]	Szerokość [μm]			ω ₀ [kHz]
		100	125	150	
24	300	1062,4	1328,0	1593,6	121
32	400	1062,4	1328,0	1593,6	91
40	500	1062,4	1328,0	1593,6	73
Sztywność [N/m]					

Kolejne obliczenia wykonano dla sond ze złota. W poniższych obliczeniach przyjęto następujące stałe: $E = 79 \text{ GPa}$ [73], $\rho = 19300 \text{ kg/m}^2$ [71]. Względem wcześniej opisanych materiałów złoto posiada jeszcze niższy moduł Younga niż srebro, jest za to prawie dwukrotnie gęstsze. Jak pokazują poprzednie obliczenia taka kombinacja wpłynie negatywnie na wymagania rozmiarowe przy danych założeniach.

Tabela 9. przedstawia obliczone parametry sond ze złota o częstotliwości rezonansowej około 80 kHz. Przyjęto stałe wartości szerokości i długości, a następnie dopasowano grubość tak, aby osiągnąć częstotliwość rezonansową 80 kHz. Sondy o wymiarach $50 \times 150 \times 0,5 \text{ μm}$ ($L \times b \times h$), oraz $150 \times 50 \times 6 \text{ μm}$ ($L \times b \times h$) są najbardziej zbliżone do sond krzemowych. Jednak wciąż są to wymiary, które mogą być trudne do osiągnięcia. Dodatkowo zauważyć można, że takie założenia dały potencjalne sondy o bardzo dużej grubości i w konsekwencji dużej sztywności.

Tabela 9. Teoretyczne parametry sond ze złota o częstotliwości rezonansowej około 80 kHz.

Grubość [μm]	Długość [μm]	Szerokość [μm]					ω ₀ [kHz]
		50	75	100	125	150	
0,5	50	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	65
6	150	63,2	94,8	126,4	158,0	189,6	87
22	300	389,4	584,2	778,9	973,6	1168,3	80
40	400	987,5	1481,3	1975,0	2468,8	2962,5	82
62	500	1882,8	2824,2	3765,6	4707,0	5648,4	81
Sztywność [N/m]							

Tabela 10. przedstawia obliczone parametry sond ze złota o niskiej sztywności do pomiarów w trybie kontaktowym. Warto zwrócić uwagę na teoretyczną sondę o wymiarach $400 \times 50 \times 3 \text{ μm}$ ($L \times b \times h$), która posiada parametry najbardziej zbliżone do komercyjnych sond krzemowych.

Tabela 10. Teoretyczne parametry sond ze złota do pomiarów kontaktowych.

Grubość [μm]	Długość [μm]	Szerokość [μm]					ω_0 [kHz]
		50	75	100	125	150	
0,5	50	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	65
1	150	0,3	0,4	0,6	0,7	0,9	15
2	300	0,3	0,4	0,6	0,7	0,9	7
3	400	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	6
4	500	0,5	0,8	1,0	1,3	1,5	5
Sztywność [N/m]							

Tabela 11. przedstawia obliczone parametry sond ze złota o bardzo wysokiej sztywności. Ograniczono sprawdzane parametry do szerokości od 100 μm oraz długości od 300 μm . Podczas gdy największą sztywność można uzyskać dla bardzo krótkich sond, to ze względu na planowane zastosowanie, za praktyczne uznano tylko belki o dużych wymiarach. Grubość wymagana do otrzymania pożądaných parametrów jest bardzo duża i praktyczne wykonanie takich sond może być trudne.

Tabela 11. Teoretyczne parametry super sztywnych sond ze złota.

Grubość [μm]	Długość [μm]	Szerokość [μm]			ω_0 [kHz]
		100	125	150	
24	300	1011,2	1264,0	1516,8	87
32	400	1011,2	1264,0	1516,8	65
40	500	1011,2	1264,0	1516,8	52
Sztywność [N/m]					

Wyniki zaprezentowane powyżej pokazują, że najlepsze parametry uzyskiwane będą dla sond wykonanych z niklu. Materiał ten pozwala na uzyskiwanie zarówno bardzo podatnych, jak i bardzo sztywnych sond. Jednocześnie gabaryty belek zbliżone są do sond krzemowych, a wymagane grubości belek w zakresie korzystnym pod względem ich wytwarzania. Pod względem mechanicznym najgorszym materiałem na sondy jest złoto. Pożądane właściwości otrzymywane są dla belek o bardzo małej lub bardzo dużej grubości, co utrudnia ich wykonanie. Jednak materiał ten może być interesujący pod innymi względami – na przykład do badań biologicznych, w których nie będzie korodował i zmieniał swoich parametrów w czasie.

Niezależnie od teoretycznych obliczeń każda sonda musi zostać sprawdzona i skalibrowana indywidualnie. Nawet drobne odstępstwo od teoretycznych gabarytów belki i parametrów mechanicznych może prowadzić do znacznej zmiany w uzyskiwanej sztywności i częstotliwości rezonansowej.

2.3. Badanie poszczególnych elementów procesu

Poniższe opisy badań przeprowadzonych nad poszczególnymi elementami procesu spełniają kilka zadań. Po pierwsze zawierają ogólny opis każdego procesu – tłumaczą dlaczego konkretne techniki zostały wybrane oraz jak one przebiegają. Po drugie szczegółowo opisują punkt wyjścia przy pracach, czyli początkowo zastosowane parametry. Po trzecie przedstawiają wnioski z tych badań. W toku prac, zdobywania doświadczenia, a także na podstawie napotkanych problemów wprowadzono dużo zmian zarówno do poszczególnych etapów, jak i ogólnego procesu wytwarzania. Najważniejsze zmiany wraz z ich przyczynami (czyli największymi napotkanymi problemami) są szczegółowo opisane w dalszym podrozdziale. Ostatecznie opracowana metoda pozwalająca na produkcję sond wysokiej jakości oraz w ostatecznej formie przedstawiona jest na końcu tego rozdziału.

Już na wstępie warto podkreślić naturę i zakres problemu, którym jest opracowanie tej metody wytwarzania. Głównym wyzwaniem jest skala, do której opracowywane sondy są przeznaczone, a także rozmiar sond samych w sobie. Wydawałoby się, że wszystkie procesy planowane do wykorzystania są powszechnie stosowane, dobrze poznane i zbadane, a sondy o podobnych parametrach są już dostępne na rynku. Jednak zaznaczyć należy, że tak jak planowane pomiary są na granicy możliwości pomiędzy różnymi typami urządzeń, tak wymagane parametry sond wymagają dotarcia do granicy możliwości planowanych procesów.

2.3.1. Przygotowanie podłoża

Wybór materiału na podłoże jest kluczowy z kilku względów. Po pierwsze materiał ten musi być tani i łatwo dostępny. Po drugie musi być kompatybilny z roztworami chemicznymi używanymi w procesie fotolitografii i elektroosadzania. Po trzecie musi być łatwo obrabiany metodami chemicznymi, aby możliwe było jego usunięcie w ostatnim etapie procesu.

Na podstawie przeglądu rynku i literatury wybrana została miedź. Jest to jeden z nielicznych metali dostępnych na rynku jako czysty metal. Pozostałe techniczne metale zazwyczaj są stopami, co utrudnia obróbkę chemiczną. Zaznaczyć należy, że czystość techniczna jest w pełni wystarczająca w tym zastosowaniu, ponieważ podłoże jest jedynie nośnikiem, na którym sondy zostają wytworzone. Miedź jest również powszechnie wykorzystywana w elektronice, a więc znaczna część materiałów wykorzystywanych w fotolitografii jest z nią kompatybilna. Możliwe będzie również chemiczne usunięcie miedzi w ostatnim etapie. Sondy zgodnie z planem wytwarzane będą z niklu, konieczne jest więc, aby możliwe było selektywne trawienie miedzi względem niklu. Wcześniejsze doświadczenia pokazały, że jest to możliwe.

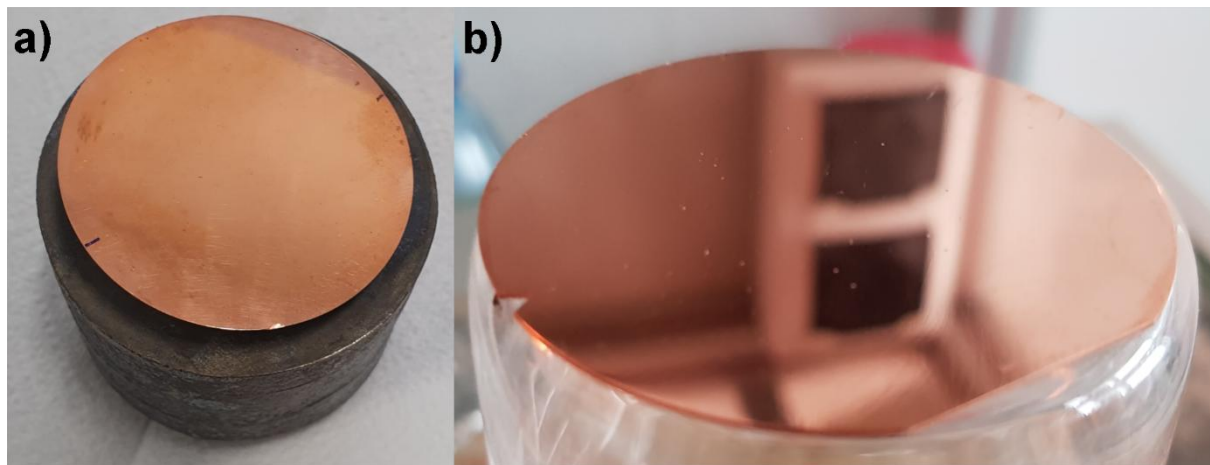
Rozważane było również tańsze aluminium, jednak posiada ono kilka znaczących wad w porównaniu do miedzi. Aluminium jest trudniejsze w obróbce przez szlifowanie i polerowanie przez co trudniejsze będzie uzyskanie lustrzanej warstwy. Dodatkowo na jego powierzchni bardzo szybko wytwarza się tlenek glinu, który tworzy cienką, ale odporną

chemicznie warstwę, która zmienia właściwości materiału. Dużą zaletą aluminium jest fakt, że bardzo łatwo wytrawić je chemicznie za pomocą wodorotlenku sodu. Jednocześnie prowadzi to do najważniejszej wady – nie jest to materiał kompatybilny ze znaczną częścią materiałów do fotolitografii, które często mają zasadowy odczyn.

Samo przygotowanie podłoża jest procesem stosunkowo prostym. Polega to na wyszlifowaniu, a następnie wypolerowaniu jego powierzchni tak, aby otrzymać lustrzaną powierzchnię. Od powierzchni sond musi odbić się promień lasera w AFM, a więc ich powierzchnia musi być gładka. Chropowata powierzchnia spowoduje rozproszenie lasera. Elektroosadzony metal wiernie odwzorowuje geometrię podłoża, a więc uzyskanie lustrzanej powierzchni osadzonego metalu wymaga lustrzanej powierzchni podłoża.

Badanie procesu szlifowania polegało na eksperymentalnym doborze odpowiednich parametrów. Jednocześnie rozwiązywane były problemy natury technicznej, takie jak zapewnienie odpowiednich uchwytów i obciążeń. Podczas tych badań przeprowadzana była optymalizacja pod kątem przyspieszenia procesu i jego automatyzacji.

Podłoża wycinane były z blachy miedzianej o grubości 0,5 mm i 0,8 mm o technicznym stopniu czystości. Podłoża miały kształt kół o średnicy 51 mm, czyli taki sam kształt jak powszechnie stosowane w fotolitografii wafle krzemowe o średnicy 2 cali. Następnie podłoża przyklejane były do stalowych odważników o takiej samej średnicy przy użyciu specjalnego kleju rozpuszczalnego zarówno chemicznie, jak i termicznie. Tak przygotowane krążki były szlifowane w automatycznej szlifierce na papierach ściernych o gradacji kolejno 400, 800, 1500. Następnie krążki były polerowane w automatycznej wibropolerce w zawieszinie diamentowej o rozmiarze ziaren 1 μm .



Rysunek 9. Zdjęcia miedzianych podłoży.

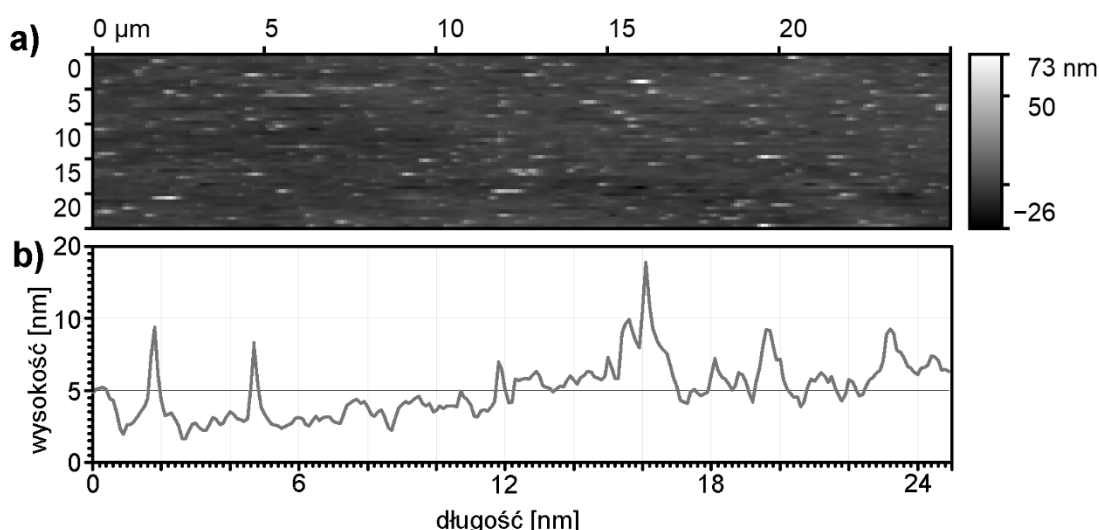
Części rysunku: a) podłoże przed polerowaniem, b) podłoże po polerowaniu.

Rysunek 9. przedstawia miedziane podłoża zarówno przed polerowaniem jeszcze przyklejone do odważnika (część a), jak i po polerowaniu, a tuż przed czyszczeniem (część b). Po odklejeniu odważników płytki były czyszczone w alkoholu izopropylowym w myjce ultradźwiękowej w celu usunięcia pozostałości kleju, ziaren ściernych i innych zanieczyszczeń.

Dodatkowo tuż przed innymi czynnościami usuwano warstwę tlenków z powierzchni w nisko stężonym roztworze kwasu cytrynowego.

Tak przygotowane podłoża charakteryzowały się chropowatością R_a w zakresie 2-4 nm na profilu pomiarowym o długości 25 μm . Rysunek 10. przedstawia przykładowy pomiar chropowatości podłoża po polerowaniu. W części a) widać obraz powierzchni uzyskany za pomocą AFM, natomiast w części b) widać pojedynczy profil chropowatości. Zobrazowano obszar 25 μm x 25 μm z rozdzielczością 250 x 50 punktów, stąd wynika prostokątny rysunek, pomimo kwadratowego pola pomiaru. Chropowatość obliczona z pokazanego profilu wyniosła $R_a = 3$ nm.

Ostatecznie zrezygnowano z podłoża o grubości 0,5 mm, ponieważ ulegało odkształceniom pod wpływem naprężeń podczas obróbki.



Rysunek 10. Chropowatość miedzianego podłoża.

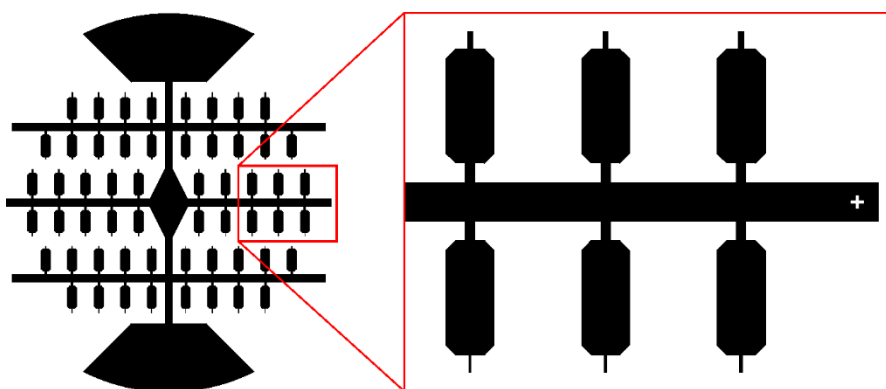
Części rysunku: a) obraz powierzchni z AFM, b) przykładowy profil chropowatości.

2.3.2. Fotolitografia pierwszej warstwy,

Proces fotolitografii został wykorzystany do zdefiniowania kształtu sond pomiarowych poprzez wytworzenie na podłożu nieprzewodzącej warstwy. Nieprzewodzący fotorezyst docelowo pokrywać ma powierzchnię podłoża, pozostawiając odkryte miejsca, na których osadzić ma się metal w etapie elektroosadzania. Pierwsza warstwa odwzorowuje więc kształt sond pomiarowych (podstaw i belek), a także wszelkich struktur pomocniczych: ramki, łączników, znaczników pozycjonujących. Ramka to struktura łącząca wszystkie sondy ze sobą i mająca je utrzymać jako jeden element, tak żeby po usunięciu zbędnego materiału łatwo było je przenosić. Łączniki to krótkie elementy łączące podstawy sond z ramką. Znaczniki pozycjonujące to specjalne oznaczenia, które służą do odpowiedniego spozycjonowania drugiej warstwy podczas fotolitografii. Najczęściej mają kształt krzyżyka i są umiejscowione daleko od środka podłoża, aby zwiększyć dokładność pozycjonowania. Rysunek 11. przedstawia pierwszy projekt pierwszej warstwy, zawiera w sobie obraz całej warstwy a także powiększenie jednego z jej fragmentów, które lepiej ukazuje wygląd sond, łączników i znacznika

pozycjonującego. Czarne obszary na rysunku przedstawiają miejsca gdzie osadzony zostanie nikiel. Zaznaczyć należy, że część bez powiększenia jest w rzeczywistym rozmiarze (zakładając wydruk bez zmiany rozmiaru na arkuszu A4).

Po przeglądzie rynku oraz bezpośrednich konsultacjach z producentami dokonano wyboru rezystu. Na pierwszą, cieką warstwę wybrano rezyst AZ 15nXT (AZ Electronic Materials, Luksemburg). Jest to rezyst dedykowany do współpracy z elektroosadzaniem, a więc kompatybilny z roztworami galwanicznymi. Pozwala również na osiągnięcie wymaganej grubości warstwy (4-15 μm). Jego cechą charakterystyczną jest również otrzymywanie pionowych ścian, co jest pożądaną cechą w tym zastosowaniu.



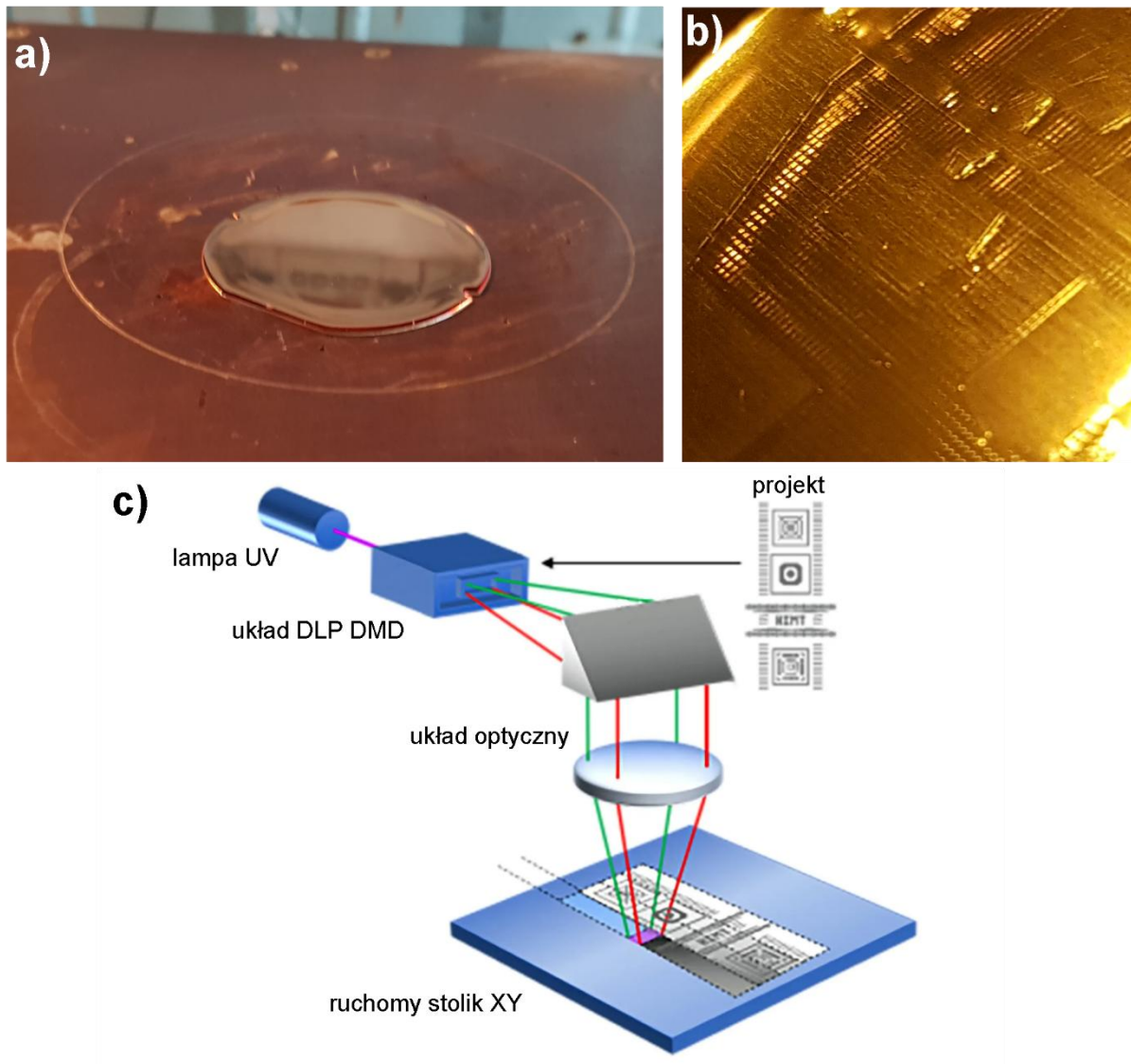
Rysunek 11. Rysunek pierwszego projektu pierwszej warstwy.

Na sam proces fotolitografii składa się kilka kroków. Dokładny przebieg może się różnić w zależności od zastosowanego rezystu. Proces dla rezystu AZ 15nXT wygląda następująco:

- nałożenie rezystu na podłoże – przelanie rezystu ze zbiornika na podłoże,
- rozwirowanie – wirowanie powodujące równomierne rozlanie się rezystu po podłożu,
- wygrzanie – tak zwany soft bake – powoduje odparowanie większości rozpuszczalnika (Rysunek 12 w części a),
- naświetlenie – naświetlenie rezystu promieniami UV, które rozpoczyna proces sieciowania (cross-linking), prowadzący do jego utwardzenia,
- wygrzanie – tak zwany post exposure bake – dostarcza energii potrzebnej do ostatecznego usieciowania i utrwalenia rezystu,
- wywołanie – chemiczne usunięcie rezystu, który nie został naświetlony i usieciowany.

Producent podaje jedynie ogólne przykłady wytworzenia najprostszych struktur. Określa również spodziewaną krzywą grubości warstwy w zależności od szybkości wirowania. Jednocześnie zaznaczyć należy, że cały proces fotolitografii jest bardzo wrażliwy na zmiany poszczególnych parametrów. Szczególnie zmiana materiału podłoża z powszechnie stosowanego krzemu (i używanego do badań przez producenta) na metal może mieć znaczący wpływ na rezultaty. Inny materiał będzie charakteryzował się inną chropowatością, ale też będzie inaczej zwilżany przez rezyst. Pozornie niewielka zmiana szybkości obrotowej wirowania może znacząco zmienić grubość otrzymanej warstwy. Podobny wpływ mają takie

czynniki jak ilość nałożonego na podłoże rezystu, wilgotność powietrza, czy parametry powlekacza obrotowego. Należy zaznaczyć, że sam proces naświetlania będzie wymagał różnych parametrów w różnych urządzeniach. Z tych względów konieczne jest zbadanie całego procesu, wykorzystując procedury jak najbardziej zbliżone do tych ostatecznych.



Rysunek 12. Rysunki przedstawiające proces fotolitografii.

Części rysunku: a) zdjęcie podłoża w trakcie pierwszego wygrzewania, b) zdjęcie rezystu po naświetleniu, c) schemat działania rastrowej bezmaskowej naświetlarki.

Część c) opracowano na podstawie [74]

Do naświetlania rezystu wykorzystywano urządzenie μ MLA (Heidelberg Instruments, Niemcy), będące bezmaskową rastrową naświetlarką. Rysunek 12 w części c) przedstawia schemat działania tego urządzenia. Fotorezyst jest naświetlany bezpośrednio przez urządzenie tworząc wzór w sposób analogiczny do projektorów multimedialnych. Wykorzystywany jest układ z mikrolustrami (DLP DMD – z ang. Digital Light Processing Digital Micromirror Device). Jednorazowo naświetlane jest pole o wymiarach około $0,25 \times 0,35$ mm, a pojedynczy piksel ma rozmiar około $1 \mu\text{m}$. Urządzenie naświetla takie obszary jeden obok drugiego,

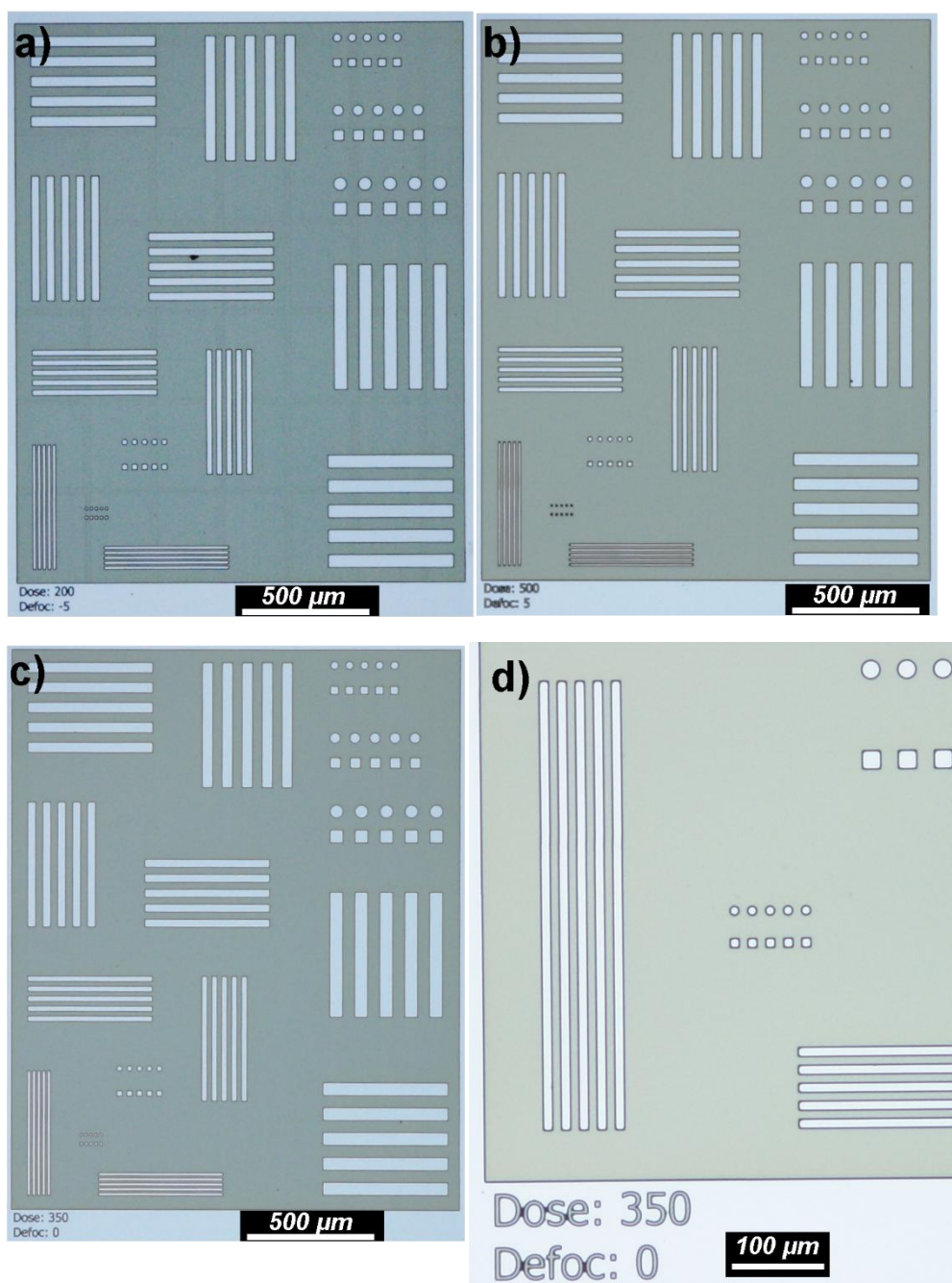
w każdym z nich tworząc odpowiedni fragment zadanego wzoru. Dzięki temu nie ma potrzeby tworzyć kosztownych masek.

Szybkość wirowania wpływa bezpośrednio na grubość otrzymanej warstwy. Grubość warstwy była mierzona mikroskopem optycznym Olympus DSX500 (Olympus, Japonia), który posiada możliwość pomiarów 3D dzięki zmotoryzowanej głowicy w osi pionowej. Pomiar ten polegał na ustawieniu ostrości na podłożu i zapisaniu położenia osi Z, a następnie przesunięciu głowicy w górę aż do uzyskania ostrości na powierzchni rezystu i zapisaniu położenia osi Z. Zmiana w pozycji osi Z wyznaczała grubość warstwy. Niestety wykonanie zdjęcia i zautomatyzowanie tego pomiaru było niemalże niemożliwe – lustrzane podłoże, a także przezroczystość rezystu utrudniały działanie systemowi automatycznego ustawiania i wykrywania ostrości (z ang. autofocus).

Zastosowano sugerowany w dokumentacji rezystu czas wirowania 30 sekund. Grubość otrzymywanych warstw dobrze pokrywała się z danymi zamieszczonymi w dokumentacji. Przy czym zaznaczyć należy, że nie jest to kluczowy parametr do produkcji sond – wystarczy, aby była to warstwa grubsza niż planowana grubość belek pomiarowych. Stąd do kolejnych badań tworzone warstwy o grubości około 10 μm .

Parametry naświetlania sprawdzono w zakresie 200-500 mJ/cm^2 dla dawki energii oraz w zakresie -5 do +5 dla głębokości płaszczyzny ostrości. Ten drugi parametr określany jest w oprogramowaniu naświetlarki mianem „defoc” i jest bezwymiarowy, chociaż odnosi się do ustawienia ostrości względem wykrytej przez urządzenie powierzchni rezystu. Rysunek 13. przedstawia zdjęcia wybranych naświetlanych wzorów testowych otrzymanych z mikroskopu optycznego. Dla parametrów dawka 200 mJ/cm^2 oraz -5 „defoc” (część a) zaobserwowano nachylone ścianki rezystu i zbyt dużą szerokość linii. Widać również granice pojedynczych obszarów naświetlania (może być to bardzo słabo widoczne na powyższym, pomniejszonym, rysunku w rozprawie). Na zdjęciu w pełnej rozdzielczości widać linie tworzące prostokąty o wymiarach 0,25 x 0,35 mm. Dla parametrów dawka 500 mJ/cm^2 oraz 5 „defoc” (część b) również zaobserwowano nachylone ścianki, jednak linie były węższe niż oczekiwano. Ostatecznie na podstawie analizy zdjęć ustalono, że najlepszymi parametrami jest dawka 350 mJ/cm^2 oraz 0 „defoc” (część c, oraz zbliżenie część d), dla których wzór był idealnie wykonany, a ścianki rezystu pionowe.

Jednocześnie badano proces wywoływania. Parametry sugerowane przez producenta okazały się niewystarczające przy tych stosunkowo grubych warstwach. Pojedyncza kąpiel przez 3 minuty w wywoływaczu pozwala na usunięcie większości zbędnego rezystu, jednak celem całkowitego usunięcia pozostałości potrzebna jest druga kąpiel o czasie około 2 minut.



Rysunek 13. Wyniki badań procesu naświetlania pierwszej warstwy. Zdjęcia z mikroskopu optycznego.

Części rysunku: a) obszar naświetlony parametrami dawka 200 mJ/cm² oraz „defoc” -5, b) obszar naświetlony parametrami dawka 500 mJ/cm² oraz „defoc”, 5 c) obszar naświetlony parametrami dawka 350 mJ/cm² oraz „defoc” 0, d) zbliżenie na obszar naświetlony parametrami dawka 350 mJ/cm² oraz „defoc” 0.

2.3.3. Wytłaczanie i kształt ostrzy pomiarowych

Wytłaczanie ma na celu zdefiniowanie kształtu ostrza pomiarowego, poprzez wytworzenie formy, którą wypełni metal. Opisane już wcześniej w literaturze metody wytwarzania oparte na krzemowych podłożach wykorzystują krystalograficzną strukturę krzemu i jego anizotropowe mokre trawienie. Jest to metoda niemożliwa do zastosowania przy metalowym podłożu. Zamiast niej zaproponowano wytwarzanie wgłębienia za pomocą indentera wykorzystywanego powszechnie w badaniach twardości materiałów.

Metoda ta ma dwie zasadnicze zalety. Po pierwsze jest łatwa do realizacji. Należy jedynie w odpowiednim miejscu na końcu belki pomiarowej wcisnąć wgłębnik w podłoże. Po drugie potencjalnie pozwala na łatwą zmianę kształtu otrzymywanej formy. Wystarczy zmienić wgłębnik w indenterze na taki o innym kształcie. Powszechnie dostępne są takie w kształcie trzyściennej piramidy, wierzchołka sześcianu, a nawet stożka. Możliwe byłoby również samodzielne wykonanie wgłębniaka o specjalnym kształcie. Wykorzystując skupioną wiązkę jonów (FIB), można obrobić, wyfrezować jonowo, zwykły diamentowy wgłębnik tak, aby uzyskać pożądany kształt. Następnie wykorzystując taki wgłębnik można wykonać wiele sond. Wgłębniaki do indentacji wykonywane są z diamentu. Dzięki temu wgłębnik będzie bardzo trwały, szczególnie gdy wykorzystywany do wykonywania odcisków w miękkiej miedzi. Jako, że nanoindentacja wymaga dużej precyzji, to i wgłębniaki są wykonane tak, aby posiadać możliwie ostre zakończenie i mały promień zaokrąglenia.

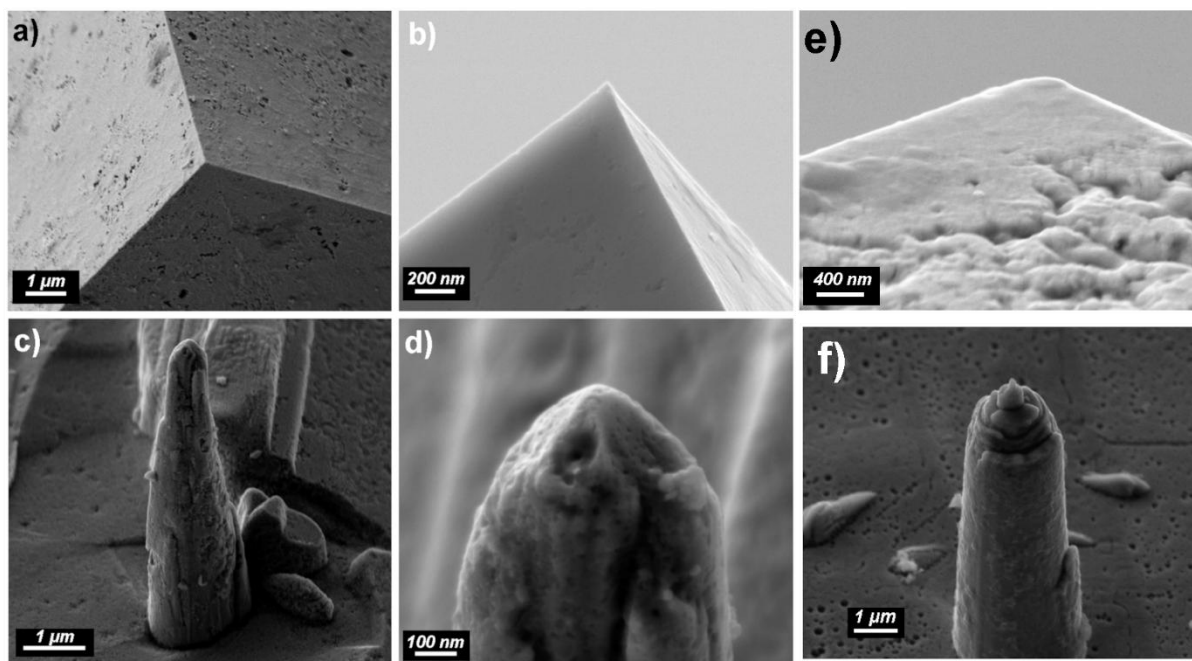
Należało zbadać, czy kształt wgłębniaków zostanie wystarczająco precyzyjnie oddany w już wykonanej sondzie. Do pierwotnych eksperymentów wykorzystano precyzyjny oprzyrządowany indenter firmy CSM Instruments (obecnie Anton Paar, Szwajcaria) wyposażony we wgłębnik Vickersa. Wgłębnik ten ma kształt odbiegający od standardów dla sond pomiarowych – ma kąt wierzchołkowy dużo większy nawet od ostrzy w kształcie piramidy. Jednak jego zastosowanie pozwoliło na szybkie rozpoczęcie badań wykorzystując istniejące wyposażenie laboratoriów IPPT.

Sam proces indentacji przebiegał standardowo, jednak oprzyrządowany twardościomierz idealny do precyzyjnych pomiarów w skali nano nie sprawdził się dobrze na potrzeby wytwarzania sond. Podczas gdy odciski były wykonywane zgodnie z oczekiwaniem, tak dużą wadą były kwestie czysto praktyczne. Jako czułe i potencjalnie podatne na uszkodzenie urządzenie musiał wykonywać odciski bardzo powolnie. Czasochłonne i obciążające było ręczne wskazywanie miejsc na odciski w każdej z belek pomiarowych. Alternatywą było automatyczne wykonanie wszystkich odcisków w z góry zaplanowanych miejscach w układzie współrzędnych urządzenia. To podejście wymagało precyzyjnego ułożenia podłoża na stoliku twardościomierza. W oprogramowaniu twardościomierza zmienić można jedynie względne położenie punktu „0,0”, niemożliwe są inne przekształcenia układu. W konsekwencji podłoże należało ustawić z największą starannością, w szczególności pod względem obrotu wokół własnej osi. Przy czym niemożliwe było uniknięcie niedokładności rzędu kilkunastu mikrometrów.

Druga seria badań wykonana została na urządzeniu Alemnis (Alemnis, Szwajcaria), czyli precyzyjnym nanoindenterze do stosowania in-situ w mikroskopie elektronowym. Jako, że urządzenie to jest bardzo małe niemożliwe było wykorzystanie podłoża o podanych wcześniej wymiarach. Na potrzeby zbadania możliwości wytworzenia innych kształtów ostrzy pomiarowych wykonano mniejsze podłoże – miało kształt kwadratu o krawędzi długości 20 mm, które przygotowano zgodnie z opisem w rozdziale 2.3.1. Na podłożu tym wykonano

odciski wgłębnikami typu wierzchołek sześcianu (z ang. cube-corner), a także stworzono własny wgłębnik o wysokim stosunku średnicy do wysokości (z ang. aspect-ratio).

Wgłębnik sześcienny został zakupiony w firmie Synton MDP (Szwajcaria). Własny wgłębnik wytworzono poprzez zmodyfikowanie innego diamentowego wgłębnika. Jako podstawę wybrano wgłębnik w kształcie stożka firmy Synton MDP. Do jego modyfikacji wykorzystano skupioną wiązkę jonów (z ang. Focused Ion Beam - FIB). Technika ta pozwala na „frezowanie” (trawienie) dowolnego przewodzącego materiału, jednak pozwala na obróbkę tylko niewielkich objętości. Gotowy wgłębnik najpierw wytrawiono zmieniając jego koniec ze stożka na kolumnę operując jonami równoległe do osi stożka. Następnie operując prostopadle do osi stożka (i kolumny) zaostrzono koniec kolumny bez zmieniania jej średnicy. Na podłożu z odciskami wykonanymi powyższymi wgłębnikami elektrochemicznie osadzono nikiel. Następnie usunięto podłoże, a tak przygotowaną niklową próbkę zobrazowano mikroskopem elektronowym. Wytworzone ostrza bardzo dobrze oddały kształt wgłębników, a przede wszystkim cechowały się małym promieniem zaokrąglenia końcówki. W przypadku narożnika sześcianu było to poniżej 20 nm, a w przypadku własnego wgłębnika poniżej 50 nm. Pomiarów promienia zaokrąglenia dokonano w mikroskopie elektronowym na podstawie zdjęć ze zbliżeniem na czubek ostrza.



Rysunek 14. Ostrza pomiarowe otrzymane w czasie badań. Zdjęcia SEM.

Części rysunku: a) ostrze otrzymane wgłębnikiem wierzchołek sześcianu, b) zbliżenie na koniec ostrza otrzymanego wgłębnikiem wierzchołek sześcianu, c) ostrze otrzymane własnym wgłębnikiem, d) zbliżenie na koniec ostrza otrzymanego własnym wgłębnikiem, e) ostrze otrzymane wgłębnikiem Vickersa, f) ostrze otrzymane własnym wgłębnikiem (innym niż w częściach c-d).

Części a), b), c), d) pochodzą z publikacji [75].

Rysunek 14. Przedstawia różne ostrza pomiarowe otrzymane w wyniku powyższych badań. Część a) przedstawia widok od czubka ostrze wykonane wgłębnikiem wierzchołek sześcianu. Część b) przedstawia zbliżenie na zakończenie ostrza wykonane wierzchołkiem

sześcianu – widoczny jest mały promień zaokrąglenia wynoszący poniżej 20 nm. Część c) przedstawia ostrze otrzymane po wypełnieniu formy wykonanej własnym wgłębnikiem o wysokim stosunku wysokości do średnicy. Część d) przedstawia zbliżenie na czubek ostrza przedstawionego w części c) – widoczny jest promień zaokrąglenia poniżej 50 nm. Część e) przedstawia zbliżenie na zakończenie ostrza wykonanego wgłębnikiem Vickersa. Widoczny jest bardzo duży promień zaokrąglenia wynoszący ponad 100 nm. Część f) przedstawia ostrze otrzymane po wypełnieniu formy wykonanej własnym wgłębnikiem o wysokim stosunku wysokości do średnicy, jednak innym niż przedstawiony w częściach c) i d).

Ze względu na ograniczenia obu dostępnych urządzeń zdecydowano się stworzyć własny uproszczony indenter, który pozwolił na zautomatyzowane i szybkie wykonywanie dużej ilości odcisków na większej liczbie podłoży. Umożliwił również wykorzystanie szerokiej gamy wgłębników. Projektowanie i zbudowanie urządzenia wykracza poza zakres niniejszej pracy i zrealizowane zostało przez innego pracownika IPPT. Urządzenie, po zbudowaniu, pozwoliło na wykorzystanie różnych wgłębników produkcji Synton MDP, również tych samodzielnie modyfikowanych.

2.3.4. Elektroosadzanie pierwszej warstwy

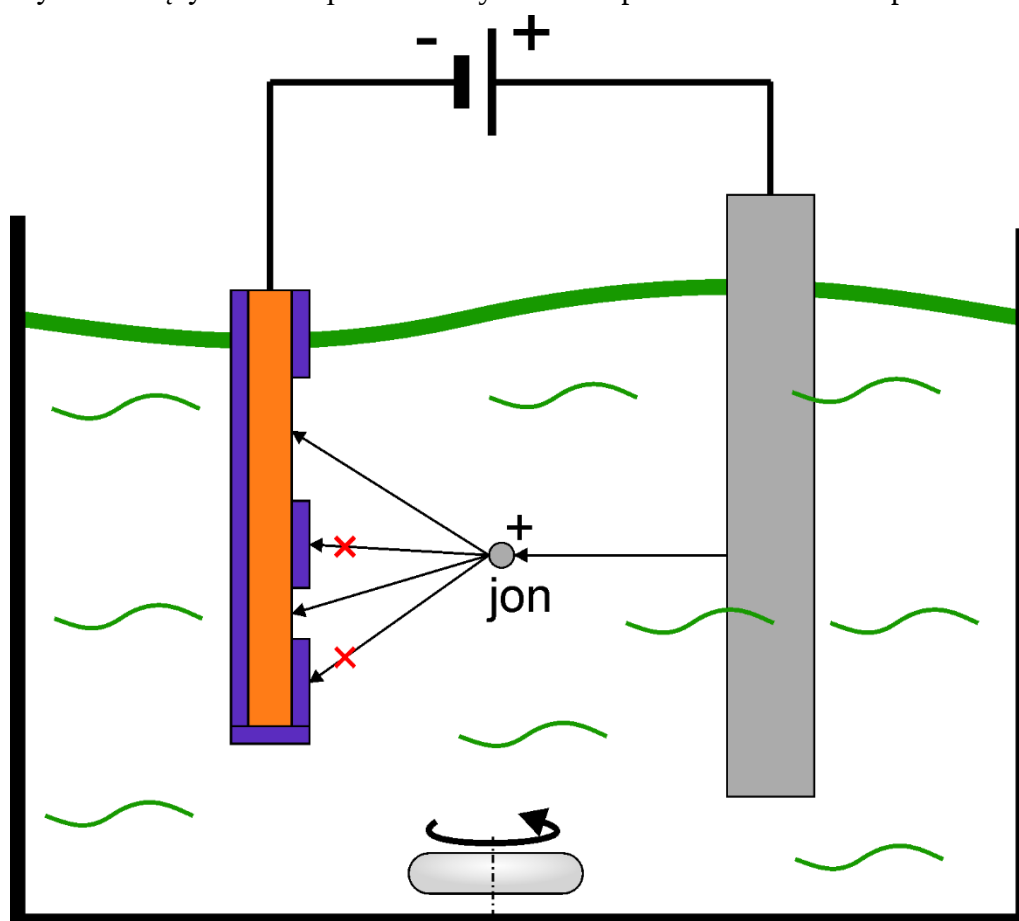
Elektroosadzanie pozwala na wytworzenie cienkiej warstwy metalu na powierzchni przewodzącego podłoża. Polega na umieszczeniu dwóch elektrod w specjalnym roztworze. Pod wpływem prądu przepływającego od anody do katody jony metalu zawieszone w roztworze przemieszczają się do katody i osadzają się na jej powierzchni. Anoda wykonana jest albo z metalu, który ma zostać osadzony (wtedy stopniowo rozpuszcza się uzupełniając jony w roztworze) albo z neutralnego i odpornego chemicznie. Skład chemiczny roztworu i jego parametry, takie jak temperatura, napięcie i gęstość prądu są różne dla każdego metalu i można nimi sterować w celu uzyskania różnych parametrów i właściwości osadzonej warstwy.

Elektroosadzanie służy jako główny proces budujący sondy. W szczególności zaś pierwsza warstwa ma wytworzyć belki i ostrza poprzez wypełnienie formy wytworzonej w pierwszej fotolitografii i indentacji. Etap ten ma decydujący wpływ na właściwości fizyczne sond. Na ich sztywność i częstotliwość rezonansową wpływ ma nie tylko ich kształt, ale również właściwości fizyczne materiału, z którego są wykonane. Jednocześnie materiał ten tworzy ostrza, a więc będzie miał bezpośredni kontakt z mierzonymi próbkami. Badanie tego procesu ma na celu ustalenie odpowiednich parametrów, tak aby uzyskiwana warstwa miała zaplanowaną grubość, a także była wystarczająco gładka, aby odbijać promień lasera.

Zaplanowane badanie osadzania trzech różnych materiałów:

- niklu – metalu powszechnie wykorzystywanego do tworzenia mikrostruktur, a także do powłok ochronnych i ozdobnych. Obdarzonego dużym zainteresowaniem społeczności naukowej ze względu na wysoką wytrzymałość mechaniczną niklu nanokrystalicznego;
- srebra – metalu szlachetnego pozwalającego na stworzenie sond o niskiej sztywności;
- złota – metalu szlachetnego powszechnie wykorzystywanego w elektronice.

Niezależnie od wykorzystanego roztworu konieczne było odpowiednie przygotowanie podłoża do osadzania. Po pierwszej fotolitografii jedna strona podłoża pokryta była warstwą nieprzewodzącego rezystu, który pozostawiał odkryte miejsce na sondy. Jednak warstwa ta nie pokrywała całego podłoża. Kilka milimetrów przy krawędzi podłoża pozostawała odkryta ze względu na ograniczenia fotolitografii. Tylna strona podłoża również pozostawała odkryta. Konieczne było pokrycie odkrytej powierzchni podłoża nieprzewodzącym lakierem, tak aby metal osadzał się tylko na pożądanym miejscu formy na sondy. Pozwoli to na zaoszczędzenie materiału, ułatwi późniejsze uwolnienie sond z podłoża, a także pozwoli na precyzyjne określenie powierzchni do osadzania. Jednym z kluczowych parametrów procesu jest wymagana gęstość prądu, która zależy od powierzchni osadzania oraz wartości natężenia prądu. Jedynie precyzyjnie znając powierzchnię można obliczyć wymagany do zadania przepływ prądu. Gęstość prądu zaś bezpośrednio wpływa na jakość osadzonej warstwy, a także na szybkość osadzania. Do zabezpieczenia niechcianej powierzchni przed osadzaniem wykorzystywano szybko schnący lakier do paznokci. Rysunek 15. przedstawia schemat procesu elektroosadzania.



Rysunek 15. Schemat procesu elektroosadzania.

Elektroosadzanie niklu prowadzono wykorzystując tak zwaną kąpiel Wattsa z dodatkami zmniejszającymi naprężenia wewnętrzne w osadzonej warstwie [76,77]. Stosowano osadzanie stałoprądowe. Roztwór ten był już wcześniej wykorzystywany w IPPT, a więc konieczne było jedynie sprawdzenia jego kompatybilności z rezystem i sprawdzenie jakości uzyskiwanej warstwy. Jest to roztwór składający się z następujących składników:

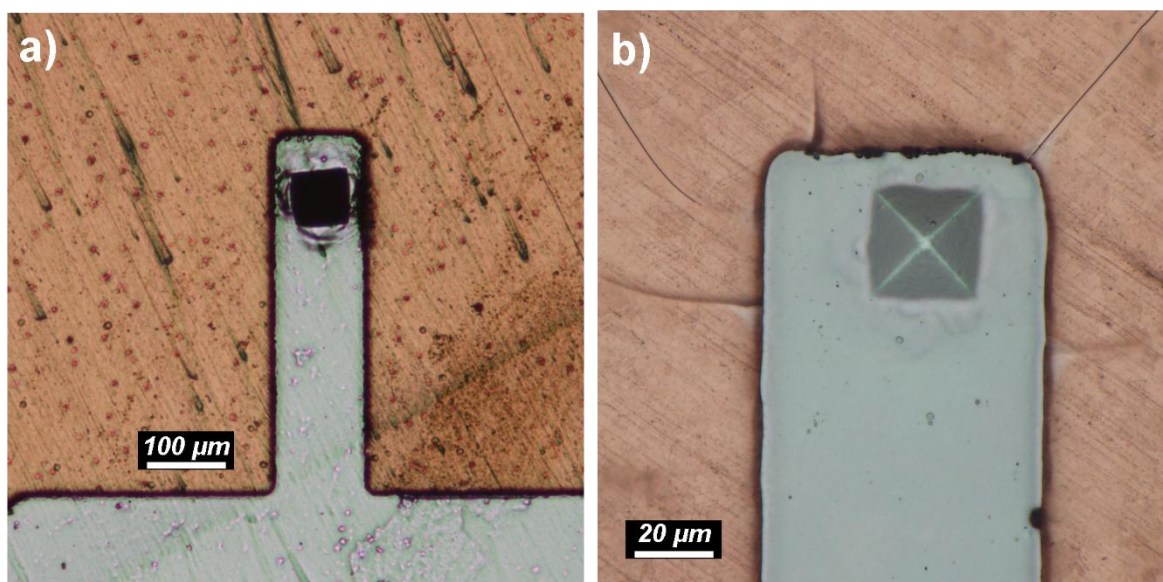
- woda – H_2O – 300 ml,
- sześciowodny siarczan niklu – $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 90 g,
- sześciowodny chlorek niklu – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 13,5 g,
- kwas borowy – H_3BO_3 – 13,5 g,
- sacharyna – 1 g,
- laurylosiarczan sodu – 0,05 g.

Natomiast parametry procesu osadzania były następujące:

- anoda – płytka z niklu o czystości technicznej o wymiarach 100 x 50 mm,
- pH roztworu – 4,
- temperatura roztworu – 60°C ,
- mieszanie – 200 obr/min teflonowym mieszadłem magnetycznym,
- gęstość prądu – 2 A/dm^2 .

Powyższe parametry opracowane w IPPT pozwalają na uzyskanie błyszczącej warstwy nanokrystalicznego niklu. Szybkość osadzania to $0,67 \mu\text{m/min}$. Doświadczalne badania powyższego sposobu osadzania w kontekście produkcji sond dały dobre rezultaty.

Rysunek 16. pokazuje pierwszą warstwę wytworzoną z niklu. Osadzany nikiel dobrze wypełniał formę, otrzymywana warstwa była błyszcząca. Przy niektórych sondach zauważono pęknięcia w warstwie rezystu. Prawdopodobnie powstały z powodu naprężeń wywołanych rozszerzalnością termiczną podłoża, niklu i samego rezystu. Mimo tych pęknięć osadzający się nikiel nie dostawał się pod rezyst ani nie wnikał do pęknięcia.



Rysunek 16. Pierwsza warstwa z niklu na zdjęciach z mikroskopu optycznego.

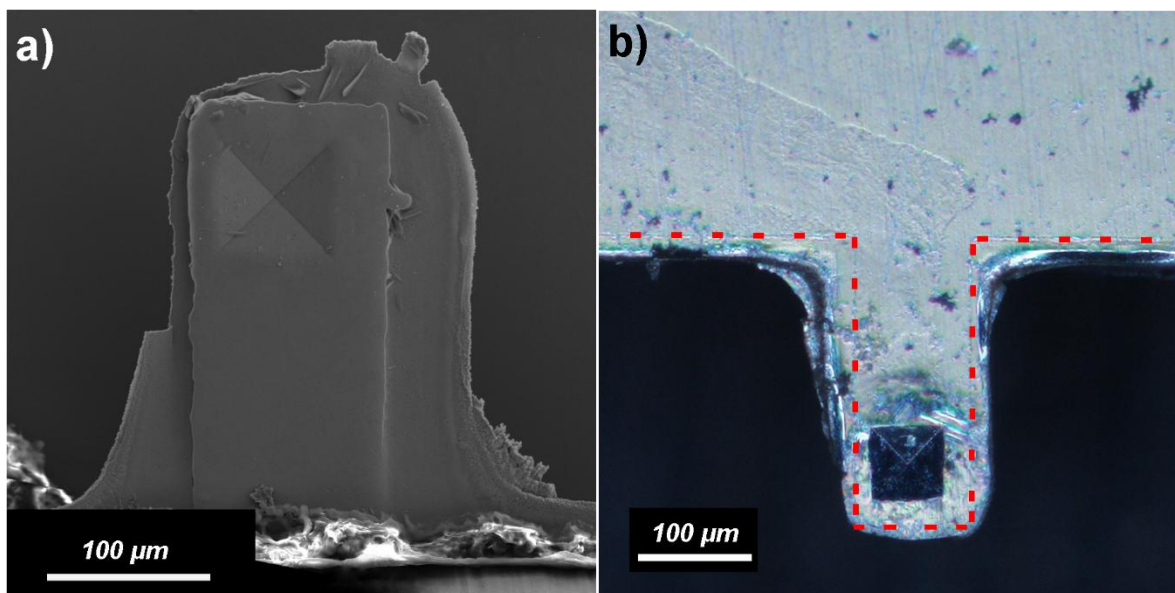
Części rysunku: a) widok na belkę sondy, b) widok na koniec belki z ostrzem pomiarowym.

Elektroosadzanie srebra przeprowadzono wykorzystując komercyjne roztwory SCANDIA 360 (Heimerle+Meule, Niemcy) oraz NB Semiplat Ag 100 (NB Technologies GmbH, Niemcy).

SCANDIA 360 jest roztworem przeznaczonym dla jubilerów. Został wybrany ponieważ dostępny jest w stosunkowo niskiej cenie, a także jako roztwór do celów dekoracyjnych pozwala na osadzanie błyszczącej warstwy. Proces osadzania prowadzono zgodnie z parametrami opisanymi w dokumentacji roztworu:

- anoda – blacha z czystego srebra o wymiarach 70 x 20 mm,
- temperatura roztworu – 20°C,
- mieszanie – 200 obr/min teflonowym mieszadłem magnetycznym,
- gęstość prądu – 1 A/dm².

Doświadczalne badania powyższego sposobu osadzania w kontekście produkcji sond dały niezadowalające rezultaty. Otrzymywane warstwy były gładkie, lustrzane. Jednak roztwór okazał się niekompatybilny z fotorezystem. Osadzane srebro dostawało się pod rezyst prowadząc do zniekształcenia kształtu sond. Jednocześnie samo osadzanie przebiegało bardzo wolno. Rysunek 17. przedstawia dwie przykładowe sondy wykonane z roztworu SCANDIA 360. Na zdjęciu z mikroskopu optycznego w części b) czerwoną przerywaną linią zaznaczono oczekiwany kształt sondy.



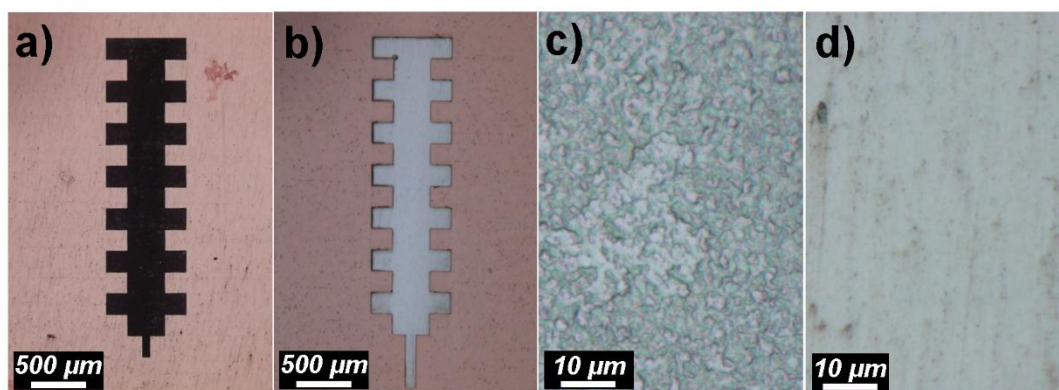
Rysunek 17. Srebrne sondy uzyskane z roztworu SCANDIA 360

Części rysunku: a) zdjęcie SEM, b) zdjęcie z mikroskopu optycznego.

Roztwór NB Semiplat AG 100 dedykowany jest do wytwarzania mikrostruktur i elementów elektronicznych, jednak jego koszt jest znacznie wyższy. Proces osadzania prowadzono zgodnie z parametrami opisanymi w dokumentacji roztworu:

- anoda – blacha z czystego srebra o wymiarach 70 x 20 mm,
- temperatura roztworu – 20°C,
- mieszanie – 200 obr/min teflonowym mieszadłem magnetycznym,
- gęstość prądu – 3 A/dm².

Próby z tym roztworem dały lepsze, lecz wciąż nieidealne, rezultaty. Roztwór ten był kompatybilny z fotorezystem, idealnie wypełniał formę bez jej uszkodzania. Jednak otrzymywana warstwa była bardzo chropowata przez co nie odbijała promienia lasera. Podjęto próbę mechanicznego wypolerowania tej warstwy. W tym celu najpierw usunięto rezyst, a następnie przeprowadzono polerowanie z wykorzystaniem diamentowej zawiesiny 1 μm , podobnie do ostatniego kroku przygotowania podłoża. Rezultatem polerowania było zmniejszenie grubości warstwy o około 1 μm i nadanie jej połysku. Rysunek 18. przedstawia srebrną warstwę przed i po polerowaniu. Na częściach a i b dobór parametrów ekspozycji dobierany był automatycznie przez mikroskop – widać, że przed polerowaniem znacznie więcej światła odbija się od podłoża niż od srebra, a po polerowaniu sytuacja jest odwrotna.



Rysunek 18. Badanie osadzania srebra z roztworu NB Semiplat Au 100. Zdjęcia z mikroskopu optycznego. Części rysunku: a) pierwsza warstwa przed polerowaniem, b) pierwsza warstwa po polerowaniu, c) pierwsza warstwa przed polerowaniem (zbliżenie), d) pierwsza warstwa po polerowaniu (zbliżenie).

Elektroosadzanie złota przeprowadzono wykorzystując komercyjne roztwory GP204 3g AU (Heimerle+Meule, Niemcy) oraz NB Semiplat Au 100 (NB Technologies GmbH, Niemcy). Roztwór GP204 jest roztworem przeznaczonym dla jubilerów. Proces osadzania prowadzono zgodnie z parametrami opisanymi w dokumentacji roztworu. Niestety oba roztwory nie były kompatybilne z fotorezystem. Oba doprowadzały do odspojenia się rezystu od podłoża. Próby wzmocnienia adhezji rezystu (zmiana parametrów naświetlania, użycie wzmacniacza adhezji TI Prime (MicroChemicals GmbH, Niemcy)) nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Przy kilkunastu próbach udało się tylko dwukrotnie uzyskać podłoża z częściowo zachowanym rezystem i prawidłowo wypełnioną formą. Otrzymano dzięki temu jedną sondę o akceptowalnej jakości. Rysunek 19. przedstawia dwie płytki, na których złoto doprowadziło do odspojenia rezystu od podłoża.

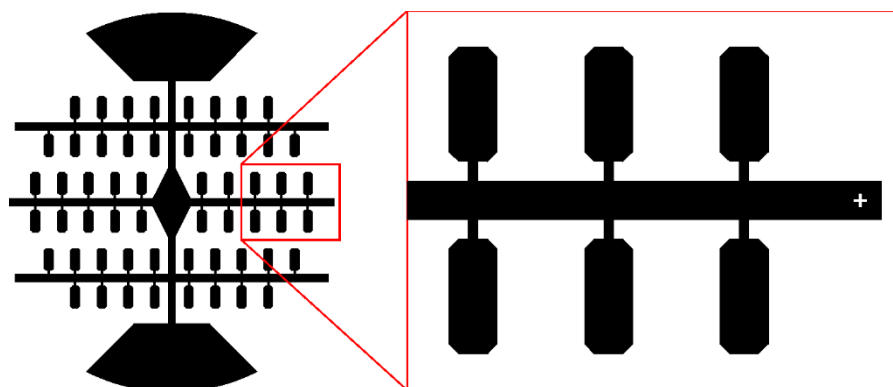


Rysunek 19. Zdjęcia podłoży z nieprawidłowo osadzonym złotem.

Na podstawie powyższych nieudanych eksperymentów, a także przez wzgląd na opisane w rozdziale 2.2. niekorzystne parametry złotych sond oraz wysoki koszt materiałów postanowiono porzucić dalsze rozwijanie tej wersji. Dopracowanie procesu osadzania, zmiana roztworu do osadzania oraz dobranie innego rezystu mogłoby umożliwić wytworzenie sond ze złota, jednak za bardziej korzystnie uznano skupienie się na rozwoju bardziej obiecujących niklowych sond.

2.3.5. Fotolitografia drugiej warstwy

Drugi proces fotolitografii ma zadanie i przebieg zbliżony do pierwszego opisanego w rozdziale 2.3.2. Kształt formy zdefiniowany przez tę fotolitografię jest inny i obejmuje ramkę, łączniki i podstawy sond (a więc belki pomiarowe są zakryte).



Rysunek 20. Pierwszy projekt drugiej warstwy.

Grubość pożądaney warstwy to co najmniej 200 μm . Taka grubość podstawy sondy pozwoli na ich prawidłowe umieszczenie w uchwytach AFM, a także na jej swobodne przenoszenie pęsetą. Wymusza to zastosowanie w tym etapie procesu innego fotorezystu. Tę fotolitografię można przeprowadzić na płycie otrzymanej w poprzednim kroku bez usuwania z niej wcześniejszego rezystu ani lakieru.

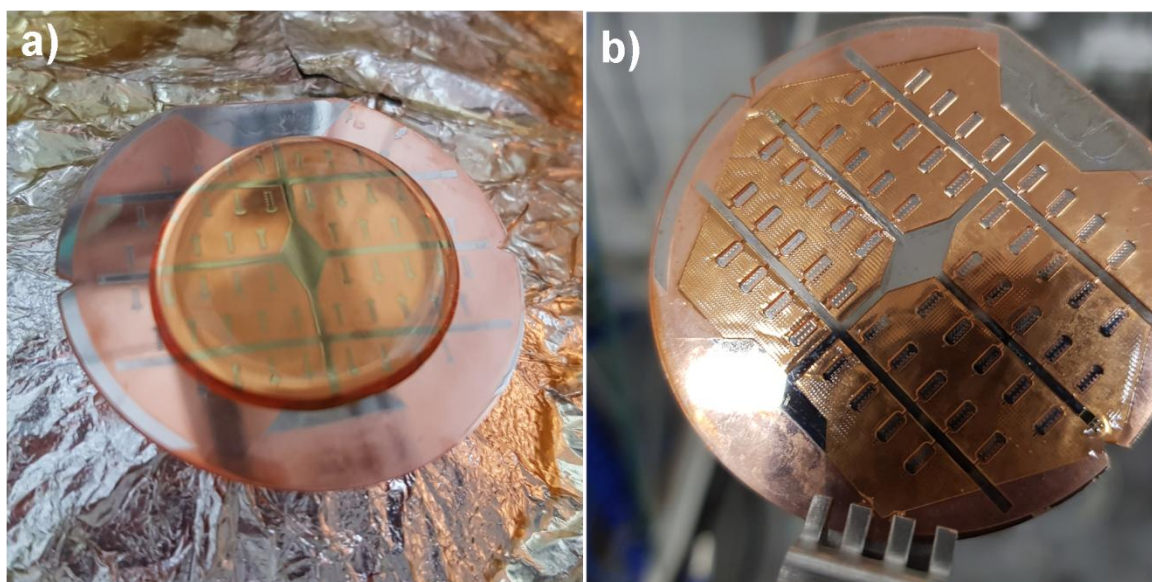
Po przeglądzie rynku oraz bezpośrednich konsultacjach z producentami dokonano wyboru rezystu. Na pierwszą, cienką warstwę wybrano rezyst AZ 125nXT-10B (Merck Performance Materials GmbH, Luksemburg). Jest to rezyst negatywowy dedykowany do współpracy z elektroosadzaniem, a więc kompatybilny z roztworami galwanicznymi. Pozwala również na osiąganie pożądanej grubości warstwy (20-200 μm). Jego cechą charakterystyczną jest również otrzymywanie pionowych ścian, co jest pożądane w tym zastosowaniu.

Na sam proces fotolitografii składa się kilka kroków. Dokładny przebieg może się różnić w zależności od zastosowanego rezystu. Proces dla rezystu AZ 125nXT wygląda następująco:

- nałożenie rezystu na podłoże – przelanie rezystu ze zbiornika na podłoże;
- rozwirowanie – wirowanie powodujące równomierne rozlanie się rezystu po podłożu;
- wygrzanie – tak zwany soft bake – powoduje odparowanie większości rozpuszczalnika;
- naświetlenie – naświetlenie rezystu promieniami UV, które rozpoczyna proces sieciowania (cross-linking), prowadzący do jego utwardzenia;
- wywołanie – chemiczne usunięcie rezystu, który nie został naświetlony i usieciowany.

Producent podaje jedynie ogólne przykłady wytworzenia najprostszych struktur. Określa również spodziewaną krzywą grubości warstwy w zależności od szybkości wirowania. Badanie procesu przeprowadzono wykorzystując te same metody co w rozdziale 2.3.2. Zastosowano sugerowany w dokumentacji rezystu czas wirowania 12 sekund. Grubość otrzymywanych warstw nie pokrywała się z danymi zamieszczonymi w dokumentacji i regularnie otrzymywano warstwę grubszą niż oczekiwano. Szczególnie przy niskich prędkościach wirowania, w celu otrzymania grubych warstw (powyżej 150 μm grubości). Jednak zaznaczyć należy, że pomiaru grubości warstwy można dokonać dopiero po naświetleniu i wywołaniu próbki. W konsekwencji zastosowane parametry naświetlania nie były odpowiednie. Konieczne było wykonanie kilku serii rozwirowania rezystu i naświetlania, aby iteracyjnie zbliżyć się do zakładanych rezultatów.

Ostatecznie określono kilka przyczyn rozbieżności oczekiwanej od otrzymywanej grubości warstwy. Jedną z nich była trudność w nałożeniu na podłoże takiej samej ilości rezystu za każdym razem. Rysunek 21 w części a) przedstawia rezyst wylany na płytkę zgodnie z zamiarem. Porcja ma średnicę około połowy średnicy podłoża, znajduje się na jego środku. Jednocześnie nie ma w niej bąbelków powietrza. Drugą była bardzo niska prędkość i czas wirowania, co dodatkowo utrudniało jednorodne rozpląnięcie się rezystu po podłożu. Tak wytworzona warstwa posiadała również niejednorodną grubość. Warstwa przy zewnętrznej krawędzi próbki była widocznie grubsza, co utrudniało proces naświetlania.



Rysunek 21. Zdjęcia płytka w czasie fotolitografii drugiej warstwy.
Części rysunku: a) rezyst przed wirowaniem, b) rezyst po wywołaniu.

Przeprowadzone badania pokazały, że wytworzenie warstwy o grubości $200\ \mu\text{m}$ jest możliwe, jednak niepraktyczne. Łatwiejszym, szybszym, a przede wszystkim bardziej powtarzalnym sposobem, będzie osiągnięcie grubej warstwy w dwóch cyklach rozwirowania. To znaczy po pierwszym wirowaniu i wygrzaniu (soft-bake) rezystu oba te kroki zostaną powtórzone. Następnie obie te warstwy, już połączone w jedną, zostaną naświetlone jednocześnie. Badania tak zmodyfikowanego procesu dały dużo lepsze rezultaty. Warstwa posiadała bardziej jednorodną grubość, a przede wszystkim była powtarzalna w różnych próbach. Ostatecznie należało również zwiększyć długość wirowania z 12 do 15 sekund, tak aby otrzymywana grubość zgadzała się z dokumentacją techniczną.

Parametry naświetlania sprawdzono w zakresie $4000\text{--}8000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ dla dawki energii oraz w zakresie -5 do $+5$ dla głębokości płaszczyzny ostrości. Na podstawie analizy zdjęć otrzymanych z mikroskopu optycznego ustalono, że najlepszymi parametrami jest dawka $6000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ oraz 0 „defoc”. Zapewniają one dobre oddanie wymiarów, a także pionowe ścianki rezystu.

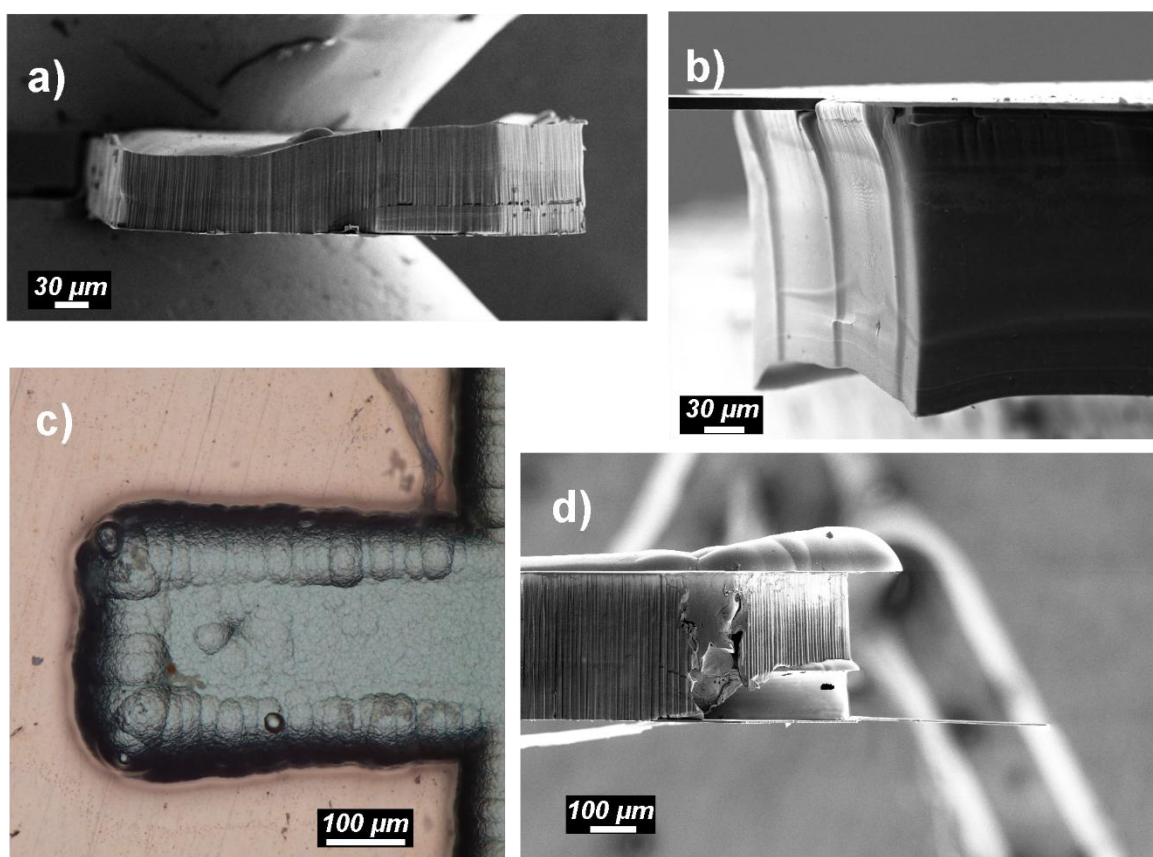
Jednocześnie badano proces wywoływania. Parametry sugerowane przez producenta okazały się niewystarczające przy tych bardzo grubych warstwach. Do całkowitego usunięcia nieutwardzonego rezystu potrzebne były 3 kąpiele w wywołyvaczu, każda z nich trwająca 3 minuty. Rysunek 21 w części b) pokazuje prawidłowo wywołaną drugą warstwę.

2.3.6. Elektroosadzanie drugiej warstwy

Drugi proces elektroosadzania ma wytworzyć grubą warstwę metalu, który zbuduje podstawy sond, a także ramkę i łączniki. Oczekiwana grubość tej warstwy to co najmniej $200\ \mu\text{m}$. Na materiał osadzany w tym procesie wybrano nikiel. Proces jego osadzania jest łatwy, szybki, daje powtarzalne rezultaty i przede wszystkim relatywnie tani. Badania tego procesu

rozpoczęto od osadzania z identycznymi parametrami co opisanymi w rozdziale 2.3.4. Jedyną różnicą był czas osadzania – dłuższy aby uzyskać grubszą warstwę.

Osadzanie przebiegło bez większych trudności. Jednak proces ten był bardzo długi, trwał 6 godzin i niestety wymagał nadzoru. Przez podwyższoną temperaturę woda odparowuje z roztworu, przez co regularnie trzeba uzupełniać jej poziom. Zauważana była też znaczna nierównomierność grubości otrzymywanej warstwy. Tak długi czas osadzania potęgował wpływ subtelnych efektów. Nawet drobna nierównoległość anody i katody powodowała, różnicę w gęstości prądu pomiędzy dwoma krawędziami podłoża. Przez to grubość osadzonej warstwy była nierównomierna. Podobnie zauważyć można było różnicę w gęstości prądu na krawędziach formy. Wewnątrz formy na podstawy widoczna była większa grubość osadzonego niklu przy ścianach z rezystu. Efekty te powodowały dużą losowość w jakości otrzymywanych sond. Część z nich miała zbyt cienkie podstawy, inne za to były zbyt nierówne i umieszczone w uchwycie AFM nie odbijały prawidłowo promienia lasera. Rysunek 22 w częściach a i b prezentuje sondy z podstawami o dużej lecz bardzo nierównomiernej grubości.



Rysunek 22. Bardzo grube warstwy niklu.

Części rysunku: a) nierówna podstawa - zdjęcie z mikroskopu elektronowego, b) nierówna podstawa - zdjęcie z mikroskopu elektronowego, c) zdjęcie z mikroskopu optycznego, nikiel i rezyst wciąż na podłożu, a nikiel „rozlewa się” ponad rezyst d) zdjęcie z mikroskopu elektronowego, sonda gotowa do użycia.

Postanowiono celowo osadzać warstwę grubszą niż forma z rezystu, a później wyrównać podstawy sond polerując całą płytkę. Rysunek 22 w częściach c i d prezentuje warstwy niklu tak grube, że aż wypływające ponad warstwę rezystu. Wciąż obecna na podłożu warstwa

rezystu służyła jako ochrona wcześniej wytworzonych belek. Szlifowanie takie przebiegało w krótkim cyklu na papierze ściernym o gradacji 2000.

Po wprowadzeniu dodatkowego kroku szlifowania postanowiono również zwiększyć gęstość prądu w czasie osadzania z 2 A/dm² na 4 A/dm². Dzięki temu dwukrotnie skrócono czas osadzania. Obniżona jakość warstwy, jej większa chropowatość, nie miała znaczenia dla jakości wytwarzanych sond, ponieważ tak czy inaczej była później szlifowana.

2.3.7. Usunięcie zbędnego materiału

Na zakończenie powyższych etapów otrzymywano miedziane podłoże, z połączonymi z nim sondami, a całość z jednej strony pokryta była lakierem, a z drugiej rezystem. Należało więc po pierwsze usunąć ochronne warstwy lakieru i rezystu, a po drugie usunąć miedź, aby uwolnić sondy.

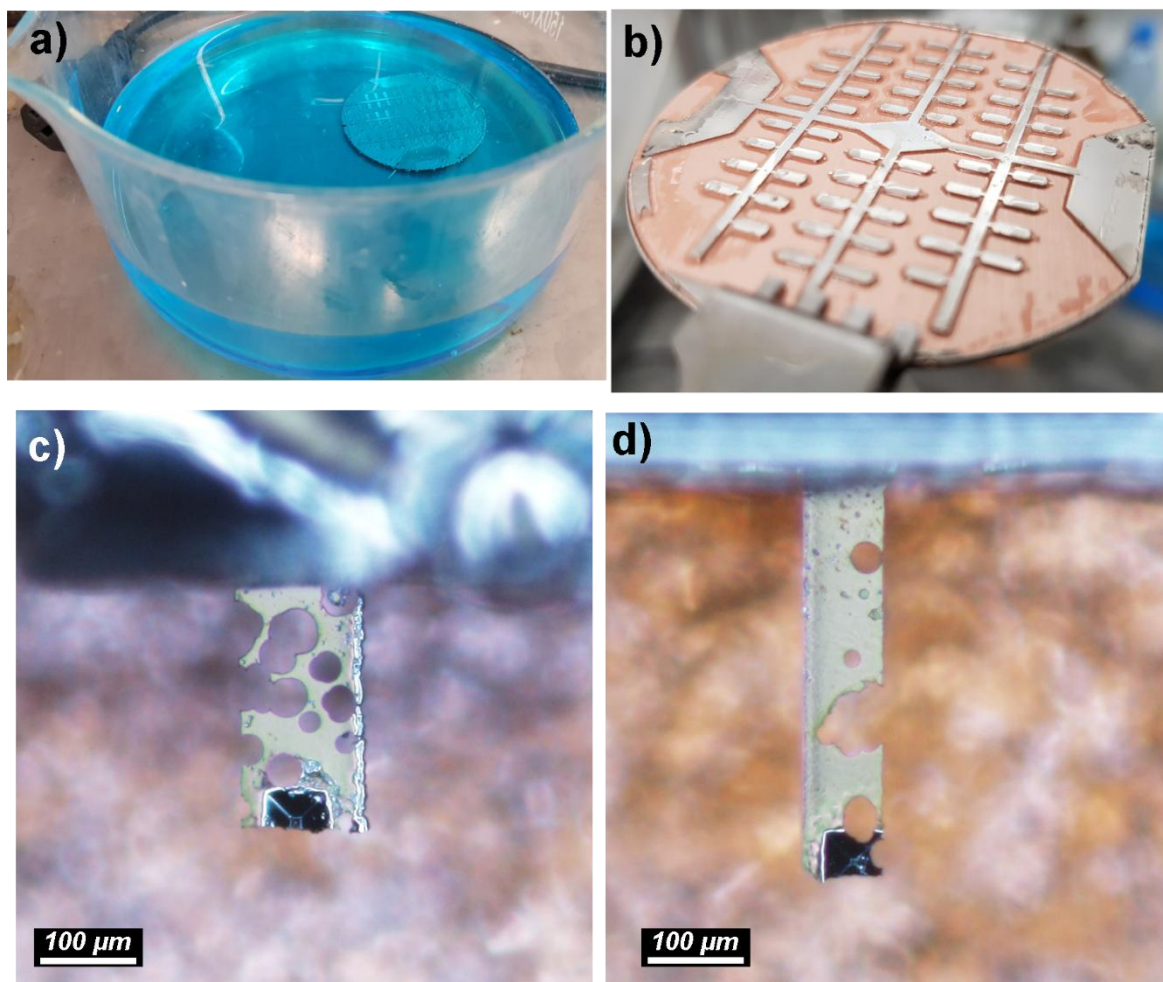
Usunięcie lakieru i rezystu przebiegało w dwóch krokach. Najpierw podłoże trafiało do kąpeli w acetonie w myjce ultradźwiękowej. Aceton usuwał lakier, a także zmiękczał i usuwał część rezystu. Następnie aceton zamieniano na specjalny rozpuszczalnik do rezystów – TechniStrip P1316 (Technic, USA). Do całkowitego usunięcia wszystkich pozostałości rezystu konieczna była kąpiel w temperaturze 60°C.

Płytką trafiała następnie do specjalnego roztworu trawiącego miedź. Składał się on z następujących składników:

- woda – H₂O – 900 ml,
- nadtlenek wodoru 30% – H₂O₂ – 50 ml,
- kwas octowy – CH₃COOH – 50 ml.

Konieczne było zbadanie procesu trawienia, ze szczególnym naciskiem na sprawdzenie jego selektywności względem innych metali. W toku badań zauważono jedną dużą wadę tego procesu – jego bardzo długi czas trwania. Czas trawienia dla pojedynczej płytki wynosił około 30 godzin i wymagał jednorazowej wymiany roztworu. Mimo długiego trwania proces ten spełnił najważniejsze wymaganie – był w całości obojętny względem niklu. Rysunek 23 w części a) prezentuje podłoże w trakcie kąpeli w roztworze – niebieski kolor sugeruje dość mocne nasycenie roztworu jonami miedzi, Rysunek 23 w części b) prezentuje płytkę w połowie procesu usuwania podłoża.

Nie zaobserwowano zaokrąglenia krawędzi niklowych struktur. Kształt ostrzy pomiarowych również został zachowany. Jedynie najbardziej delikatne belki ulegały uszkodzeniu, jednak najprawdopodobniej były to uszkodzenia mechaniczne wynikające z manipulowania płytkami. Roztwór był również obojętny względem srebra. Podobnie nie zaobserwowano zaokrąglenia krawędzi. Jednak znaczna część belek pomiarowych znikła, prawdopodobnie ze względu na mniejszą wytrzymałość mechaniczną srebra.



Rysunek 23. Proces usuwania materiału podłoża.

Części rysunku: a) płytkę w roztworze, b) płytkę w połowie procesu, c) oraz d) zdjęcia z mikroskopu optycznego uszkodzonych sond.

Proces próbowano przyspieszyć poprzez mieszanie roztworu teflonowym mieszadłem magnetycznym. Wpływ na szybkość trawienia był niezauważalny. Próbowano również zwiększyć stężenie substancji czynnych w roztworze. Zwiększyło to szybkość trawienia, jednak doprowadziło do zmniejszenia liczby uzyskiwanych sond. Szybsze trawienie powodowało powstawanie większej ilości bąbelków gazu, które mogły uszkadzać delikatne belki. Zaobserwowano również pojawianie się kraterów/wżerów na powierzchni niklu i srebra. Rysunek 23 w częściach c) i d) prezentuje uszkodzone w ten sposób belki pomiarowe. Mogło to być spowodowane zmniejszeniem się selektywności procesu, co prowadziło do atakowania metali innych niż miedź, albo nieczystości w osadzonych materiałach. Konieczne więc było pozostanie przy wolnym, acz skutecznym procesie.

2.4. Problemy rozwiązane w czasie prac

W czasie badań całej metody wytwarzania napotkano na wiele problemów, które ostatecznie doprowadziły do zmian w jej przebiegu. Problemy te wynikały z interakcji różnych czynników i procesów, przez to trudno je zaklasyfikować do konkretnego etapu. Wprowadzono

również zmiany nie wynikające bezpośrednio z jakiegoś problemu, a mające na celu ułatwienie wytwarzania i zwiększenie liczby uzyskiwanych sond. Napotkane trudności i wprowadzone zmiany opisane są poniżej w szczegółowy sposób.

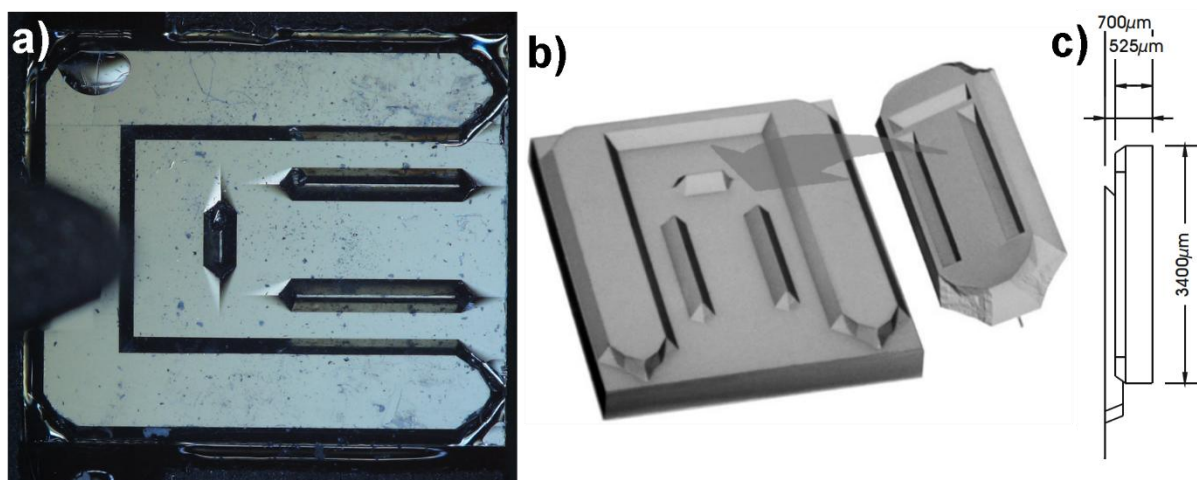
2.4.1. Rozmiar podstawy sond

Już bardzo wczesne doświadczenia pokazały, że rozmiar podstaw sond wymaga zmiany. Spowodowane to było kształtem uchwytów na sondy w mikroskopie FlexAFM firmy Nanosurf (Szwajcaria), znajdującym się na wyposażeniu laboratorium w IPPT oraz wykorzystywanym do wszystkich badań.

Krzemowe sondy AFM faktycznie posiadają podstawy o wymiarach 3,4 x 1,6 mm (dł x sz). Jednak wymiary te są prawdziwe jedynie po stronie z belką pomiarową. Po drugiej stronie podstawy, czyli tej stronie, którą umieszcza się w uchwycie wymiary te wynoszą 3 x 1,25 mm (dł x sz). Wynika to z procesu produkcji. Sondy wytwarzane są poprzez chemiczne trawienie krzemu, który ze względu na swoją budowę krystalograficzną trawi się w sposób anizotropowy. Prowadzi to do formowania się bocznych ścian pod kątem i ostatecznie do trapezowego przekroju zarówno podstaw, jak i belek sond AFM. Przekrój ten pod wieloma względami nie jest korzystny. Jeżeli sonda upadnie „do góry nogami” to niemalże niemożliwe jest jej podniesienia pęsetą, która ześlizguje się po pochylonych ściankach. Przekrój ten utrudnia również obliczeniowe wyznaczenie parametrów belki (sztywności i częstotliwości rezonansowej). Jednak w praktyce nie są to istotne wady, ponieważ wszystkie metody wyznaczania tych parametrów pozwalają na ich obejście.

Uchwyty na sondę w wykorzystywanym mikroskopie również wykonane są z krzemu i posiadają tak samo nachylone boczne ściany. Dzięki temu sonda umieszczona w uchwycie opiera się na tych właśnie nachylonych ścianach i dzięki dopasowaniu ścianek do siebie jest naturalnie poziomowana. Jednak przez to wymiary uchwytu dopasowane są do tej mniejszej strony podstawy sondy – większa strona podstawy wystaje ponad uchwyt. Metalowe sondy produkowane w opisywanym tutaj procesie posiadają „pionowe” ściany (prostopadłe do górnej i dolnej powierzchni) i nie mieściły się w miejscu na sondę w uchwycie. Musiały być kładzione na jego górnej powierzchni, przez co trudniej było ustawić je równo. Rysunek 24. w części a) przedstawia samodzielnie wykonane zdjęcie uchwytu na sondy – widać nachylone ścianki. Natomiast w części b i c prezentuje grafiki producenta uchwytu.

Opisany problem wynika z zastosowanego mikroskopu. Inne urządzenia mają bardzo różnorodne projekty uchwytów, w których ten problem może nie występować, lub mogą prowadzić do jeszcze innych problemów. Ostatecznie zdecydowano się zmienić projekt podstawy tak, aby posiadały wymiary takie jak mniejsza powierzchnia podstawy sond krzemowych, a więc 3 x 1,25 mm (dł x sz).



Rysunek 24. Uchwyt na sondy w mikroskopie sił atomowych FlexAFM w IPPT PAN.

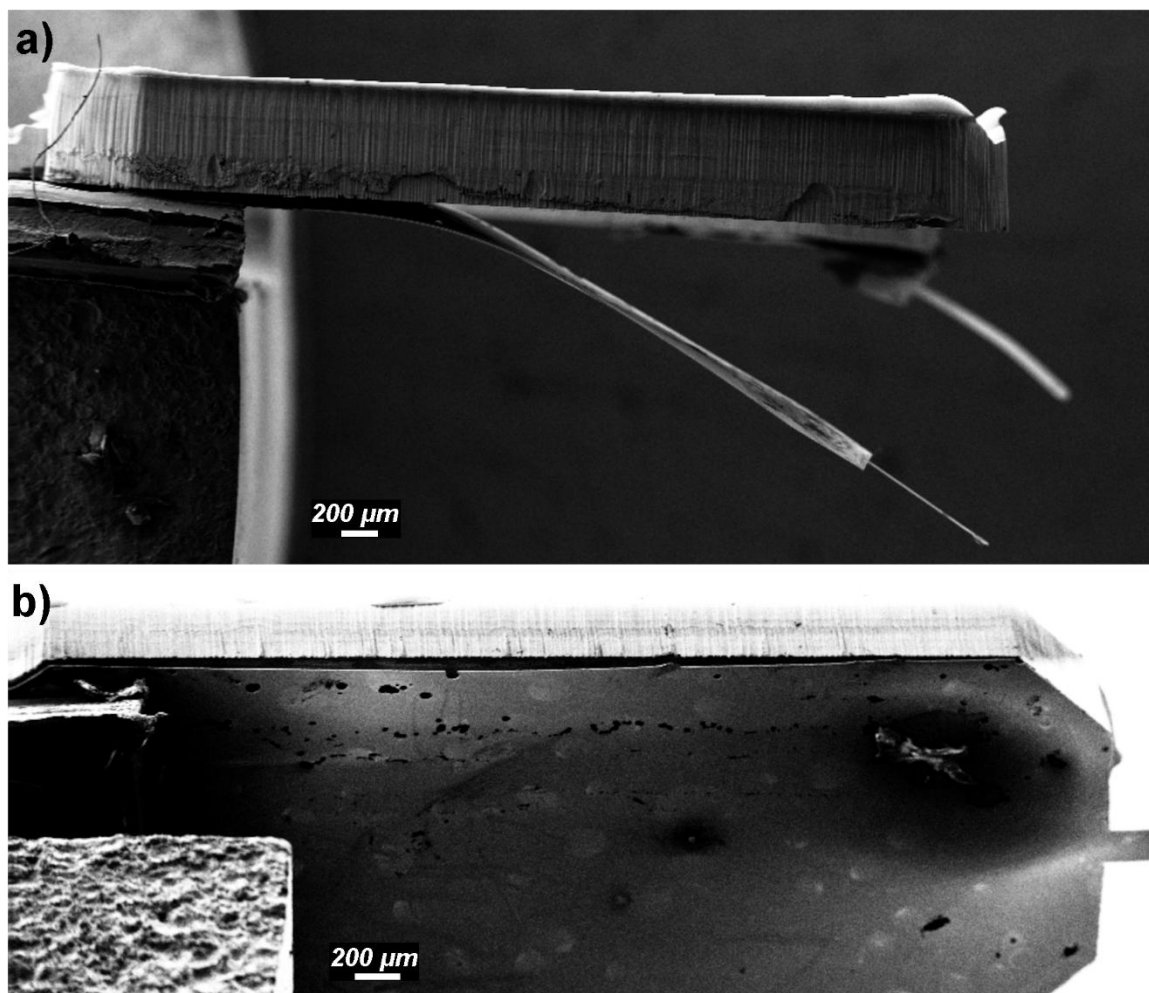
Części rysunku: a) zdjęcie z mikroskopu optycznego, b) grafika z materiałów prasowych producenta, b) grafika z materiałów prasowych producenta.

Opracowanie własne części b i c na podstawie [78]

2.4.2. Adhezja dwóch warstw metalu do siebie

Jednym z najtrudniejszych do rozwiązania problemów było rozwarstwianie się osadzonych warstw. Jak opisano powyżej sondy produkowane są w dwóch warstwach. Pierwszej cienkiej i lustrzanej gładkiej oraz drugiej grubej. Pierwotnie projekt drugiej warstwy był identyczny z pierwszą warstwą z pominięciem belek. Jednak zaobserwowano oddzielanie się tych warstw po zakończeniu całego procesu. Czasem samoistnie już w trakcie usuwania materiału podłoża. Często w trakcie odrywania sondy od ramki. Zdarzało się to również po dłuższym okresie używania sondy do testów i jej przekładaniu z miejsca na miejsce. Rysunek 25. przedstawia zdjęcia z mikroskopu elektronowego dwóch sond, w części a) widać skrajny przypadek, gdy prawie cała pierwsza warstwa została oderwana, a w części b) widać tylko częściowe odspojenie. Częściowo uszkodzona sonda jest zdatna do użytku, jednak prawdopodobnie będzie ulegała dalszym uszkodzeniom w wyniku jej przenoszenia i używania.

Za każdym razem widoczne było, że odrywająca się warstwa jest idealnie równa i błyszcząca. Wydedukowano, że problemem jest słaba adhezja pomiędzy dwoma osadzonymi warstwami. Niska chropowatość sprawiała, że połączenie między warstwami nie było kształtowe, a tarcie pomiędzy nimi było znikome. Ze względu na odstęp czasowy pomiędzy dwoma procesami osadzania, a także stosowanie pomiędzy tymi krokami różnych środków chemicznych powstać mogły różne, nawet atomowo cienkie, warstwy zanieczyszczeń. Warstwy te jeszcze bardziej zmniejszały adhezję metali, a także uniemożliwiały połączenie się dwóch warstw w jeden ciągły element. Powyższy problem doprowadził do powstania przeciwnych wymagań. Pierwsza warstwa musi być lustrzana, żeby sondy działały. Jednocześnie nie może być lustrzana, żeby druga warstwa trwale się z nią połączyła.

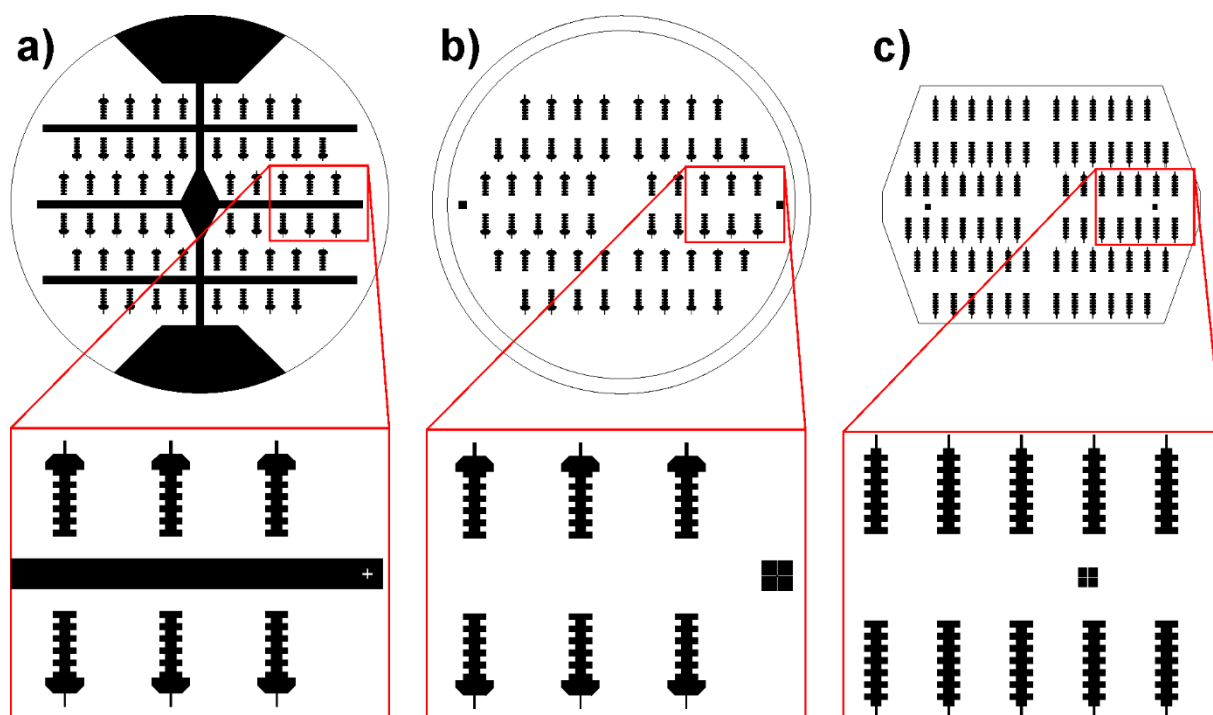


Rysunek 25. Zdjęcia SEM sond z odspojoną pierwszą warstwą.

Części rysunku: a) pierwsza warstwa całkowicie odspojona – sonda niezdatna do użytku, b) pierwsza warstwa odspojona częściowo – sonda zdatna do użytku.

Problem rozwiązano zmieniając kształt pierwszej warstwy. Usunięto z niej wszystkie części ramki i łączników, a także zmieniono kształt podstawy. Nowe podstawy posiadały boki w kształcie grzebienia. Rysunek 26 przedstawia 3 kolejne wersje pierwszej warstwy. W części a) pokazano pierwszą modyfikację, gdzie zmienił się jedynie kształt podstaw, a także usunięto łączniki. W części b) pokazano drugą modyfikację, gdzie dodatkowo usunięto ramkę, co wymusiło zmianę znacznika pozycjonującego. Dzięki temu druga warstwa będzie mogła otoczyć pierwszą i połączyć się z nią kształtowo. Tak wykonane sondy nie rozwarstwiały się samoistnie. Jednak wciąż część z nich rozwarstwiała się podczas używania. Tym razem rozwarstwienie było widoczne tylko na końcu, gdzie jeszcze nie pojawił się kształt grzebienia i krawędź pierwszej warstwy pokrywała się z drugą warstwą.

Rysunek 26. w części c) przedstawia trzecią zmianę. Ponownie zmieniono podstawy – tak aby żadna krawędź nie pokrywała się z drugą warstwą, a także zmieniono położenie znacznika pozycjonującego oraz zwiększono liczbę sond. Te zmiany kształtu form przyniosły oczekiwane rezultaty i można je określić jako całkowity sukces.

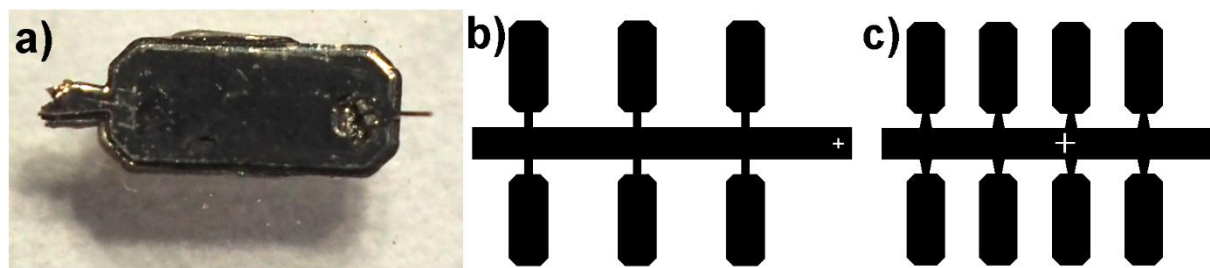


Rysunek 26. Kolejne iteracje projektu pierwszej warstwy.

Części rysunku: a) projekt numer 2, b) projekt numer 3, c) projekt numer 4.

2.4.3. Uwalnianie sond z ramki

Sondy po zakończeniu procesu przymocowane są do ramki za pomocą łączników. Pozornie proste zadanie – oderwanie sondy od ramki – wymaga zręczności i siły. Przy użyciu pęsety należy złapać podstawę sondy i kilkoma ruchami złamać łącznik. Łącznik jest tak samo gruby jak podstawa, ponieważ powstaje jednocześnie z nią. Łącznik musi być dość szeroki, aby nie wyginał się pod ciężarem sond. Tak gruby i szeroki łącznik jest trudno złamać. Dodatkowo pierwotnie zaprojektowany łącznik był prostokątem. Przez to łamał się losowo – przy sondzie, albo przy ramce. Rysunek 27 w części a) pokazuje sondę z łącznikiem, który złamał się po stronie ramki. Taki dodatkowy element bardzo utrudnia umiejscowienie sondy w uchwycie AFM. W celu ułatwienia uwalniania sond zmieniono kształt łączników, tak aby miały kształt trapezu z dłuższą podstawą przy ramce i krótszą podstawą przy sondzie. Taki łącznik częściej łamie się w najcieńszym i najsłabszym miejscu – przy podstawie sondy. Korzystne byłoby również zmniejszenie grubości łącznika, tak aby wymagana była mniejsza siła do jego złamania. Rysunek 27 w części b) i c) przedstawia porównanie projektu przed i po zmianie.



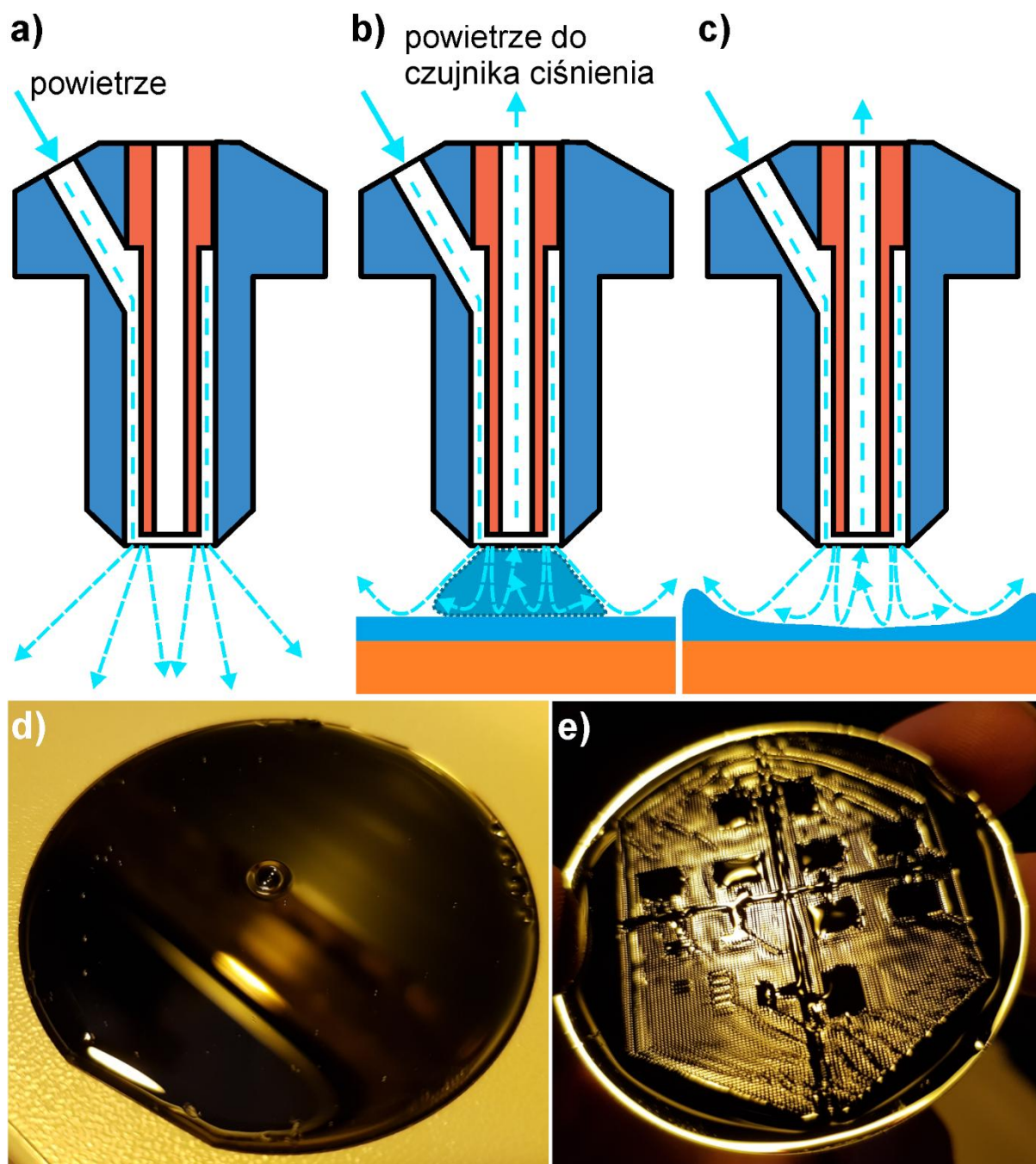
Rysunek 27. Porównanie kształtów łączników.

Części rysunku: a) sonda z pozostałością łącznika, b) pierwszy projekt łączników, c) drugi projekt łączników.

2.4.4. Pozycjonowanie naświetlania

Dzięki zastosowaniu naświetlarki bezmaskowej nie jest konieczne tworzenie drogich masek do naświetlania i można bardzo szybko wprowadzać zmiany w projekcie. Jednak jak każde inne rozwiązanie, to również nie jest pozbawione wad. Wykorzystywane w tej pracy urządzenie posiada system automatycznego znajdowania powierzchni naświetlanej próbki. Jest to system ciśnieniowy – obok głowicy naświetlającej znajdują się dwie dysze. Jedna z nich wyrzuca sprężone powietrze, a druga jest czujnikiem ciśnienia. Jeżeli pod dyszami nie ma przeszkody to powietrze swobodnie przepływa dalej. Obecność przeszkody blisko dysz sprawia, że powietrze nie może swobodnie przepłynąć, odbija się od przeszkody i zwalnia – tuż pod dyszą pojawia się obszar większego ciśnienia. Powietrze z tego obszaru ucieka również do drugiej dyszy systemu, gdzie znajduje się czujnik ciśnienia. Na podstawie sygnału z tego czujnika oprogramowanie jest w stanie określić odległość od podłoża. Rysunek 28. Przedstawia schemat tego systemu w obu sytuacjach. System ten jest pomocny, przyspiesza naświetlanie, a także pozwala urządzeniu automatycznie korygować ustawienia gdy rezyst jest nierówny, czy nawet wykrywać położenie podłoża.

Powyższy system spowodował niespodziewaną interakcję przy naświetlaniu bardzo grubej warstwy rezystu 125nXT. Jak się okazało, rezyst ten przed naświetleniem pozostaje dość miękkiej. Nie wpływa to na przenoszenie próbki pęsetą lub, na przykład, na naświetlanie w typowym urządzeniu wykorzystującym maski. Jednak ciśnienie systemu pozycjonującego powodowało odkształcenie rezystu gdy ten miał grubość powyżej 200 μm . Rysunek 28. w części c) przedstawia tę sytuację. Jeżeli dysza pozostawała w jednym miejscu przez dłuższy czas (na przykład przy zmianach ustawień w oprogramowaniu) na rezyście pojawiał się krater (Rysunek 28 d). Jeżeli procedurę przeprowadzono szybko, to po zakończonym naświetlaniu widać było, że rezyst ma pofalowaną powierzchnię (Rysunek 28 e).



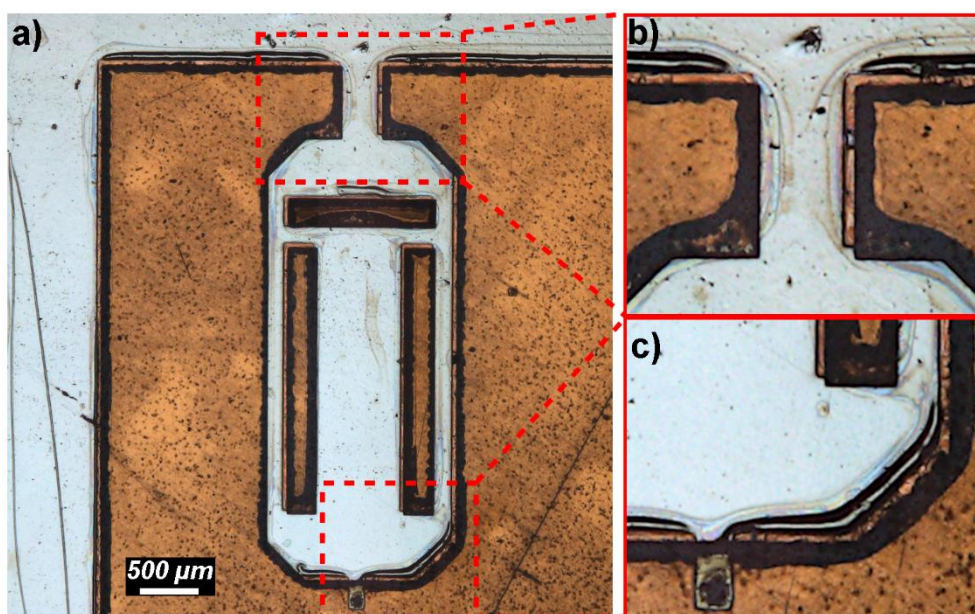
Rysunek 28. Ciśnieniowy system pomiaru odległości do podłoża.

Części rysunku: a) system daleko od podłoża, b) system blisko podłoża, zaznaczono obszar wysokiego ciśnienia, c) wpływ systemu ciśnieniowego na grubą warstwę rezystu AZ 125nXt, d) rezyst po dłuższym czasie bez ruchu – widoczny krater, e) bardzo gruba warstwa po naświetlaniu – widoczne pofalowanie powierzchni.

Opracowanie części a), b) i c) własne na podstawie [79]

Pozycjonowanie naświetlania drugiej warstwy względem pierwszej wykonywane jest wykorzystując system wizyjny naświetlarki. Po umieszczeniu płytki na stoliku naświetlarki operator znajduje znaczniki pozycjonujące poruszając stolikiem urządzenia i wskazuje je oprogramowaniu. Jest to jeden z kluczowych punktów proces. Od dokładności pozycjonowania zależy jakość otrzymanych sond. Podczas gdy przesunięcie o kilka mikrometrów „na bok” sondy nie zmieni jej parametrów, tak przesunięcie wzdłuż belki może znacznie zmienić jej

parametry (poprzez jej efektywne skrócenie lub wydłużenie). Pozycjonowanie podłoża gdy było ono pokryte bardzo grubą warstwą rezystu było bardzo trudne. Znaczniki pozycjonujące były przykryte warstwą ponad 200 mikrometrów rezystu, który rozmywał obraz znacznika. Próbowano również usunąć rezyst z kilku zewnętrznych milimetrów płytki, tak aby odsłonić znaczniki pozycjonujące. Niestety pomimo braku rezystu obraz znaczników z kamery był bardzo nieostry. Duża odległość od znaczników sprawiała, że znajdowały się one poza płaszczyzną ostrości. Jest to zrozumiałe ze względu na bardzo duże powiększenie, które zawsze łączy się niską głębią ostrości. Pozycjonowania nie było powtarzalne. Przesunięcie drugiej warstwy czasem było minimalne, a czasem wynosiło kilkanaście mikrometrów. Rysunek 29. przedstawia zdjęcie z mikroskopu optycznego, na którym widoczne jest przesunięcie drugiej warstwy fotorezystu względem pierwszej warstwy osadzonego metalu.



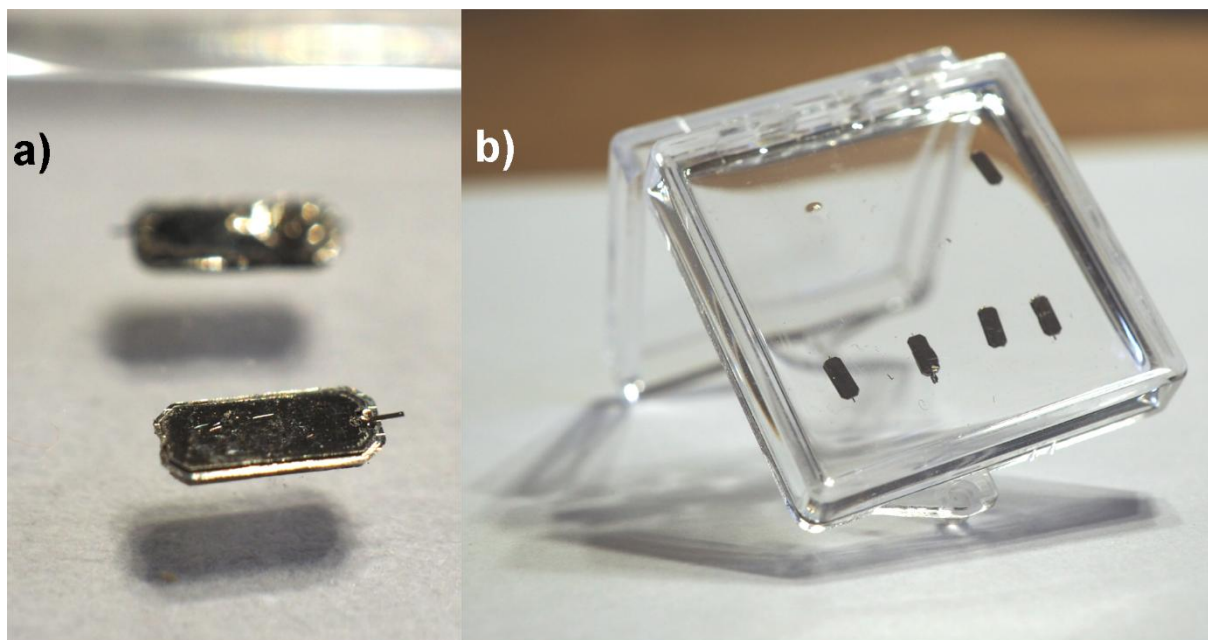
Rysunek 29. Przesunięcie drugiej warstwy rezystu względem pierwszej warstwy. Zdjęcie z mikroskopu optycznego.

Części rysunku: a) ogólny widok na sondę, b) powiększenie obszaru łącznika, c) powiększenie obszaru belki.

Trzy opisane wcześniej problemy – łączniki, plastyczność rezystu i pozycjonowanie – sprawiły, że postanowiono rozbić wytwarzanie podstaw na 2 części. Pierwotnie nakładano dwie 125 μm warstwy rezystu, które naświetlano na koniec i osadzano ponad 200 μm niklu. Zmieniony proces zakłada nałożenie jednej 125 μm warstwy rezystu, fotolitografię (tworząc formę na ramkę, łączniki, podstawy, znaczniki pozycjonujące) i osadzenie 100 μm niklu. Następnie ponowne nałożenie 125 μm warstwy rezystu, fotolitografię (tworząc formę na ramkę i podstawy bez łączników) i osadzenie ponad 150 μm niklu. Tak zmodyfikowany proces pozwoli na łatwiejsze pozycjonowanie i odłamywanie sond. Cały cykl wytwarzania sond jest wydłużony tylko nieznacznie – naświetlanie i osadzania dwa razy cieńszej warstwy wymaga dwa razy mniej czasu, wymaga za to więcej pracy człowieka. Adhezja przy tych dwóch warstwach nie stanowi problemu, ponieważ jak opisano wcześniej – osadzanie grubych warstw celowo prowadzi się tak, aby pojawiła się duża chropowatość powierzchni.

2.4.5. Przechowywanie sond w pudełkach

Chropowata powierzchnia podstawy otrzymywana po szybkim osadzaniu grubej warstwy niklu miała jeszcze jeden efekt uboczny. Nieco pobocznym, acz wciąż zasadniczym wyzwaniem ze względu na praktyczne wykorzystanie sond jest ich przechowywanie. Ze względu na ich mały rozmiar i dużą delikatność manipulowanie nimi jest problematyczne. Nawet mocniejszy oddech, podmuch powietrza może je zdmuchnąć z podłoża, co w większości wypadków będzie oznaczało uszkodzenie belki pomiarowej. Komercyjne sondy AFM sprzedawane są w specjalnych opakowaniach gel-box będących produktem firmy Gel-Pak, de facto monopolisty na rynku. Dzięki doświadczeniu współpracowników z IPPT możliwe było wyprodukowanie zamiennika tego produktu. Dno standardowego plastikowego pudełka laboratoryjnego wypełniono materiałem PDMS, który charakteryzuje się dużą sprężystością i adhezją. Nierówna i chropowata powierzchnia podstawy nie przylegała wystarczająco dużą powierzchnią do PDMSu, aby siła adhezji wystarczyła do utrzymania sond w miejscu. Był to dodatkowy argument za szlifowaniem całych płytek, aby wyrównać powierzchnię podstaw sond – ta kwestia została poruszona w rozdziale 2.3.6. Sondy po takim dodatkowym szlifowaniu dobrze trzymają się w pudełku z warstwą adhezyjną. Rysunek 30 w części a) pokazuje zbliżenie na jedną sondę leżącą na przezroczystym PDMS, a w części b) pokazuje pudełko z sondami „do góry nogami”.

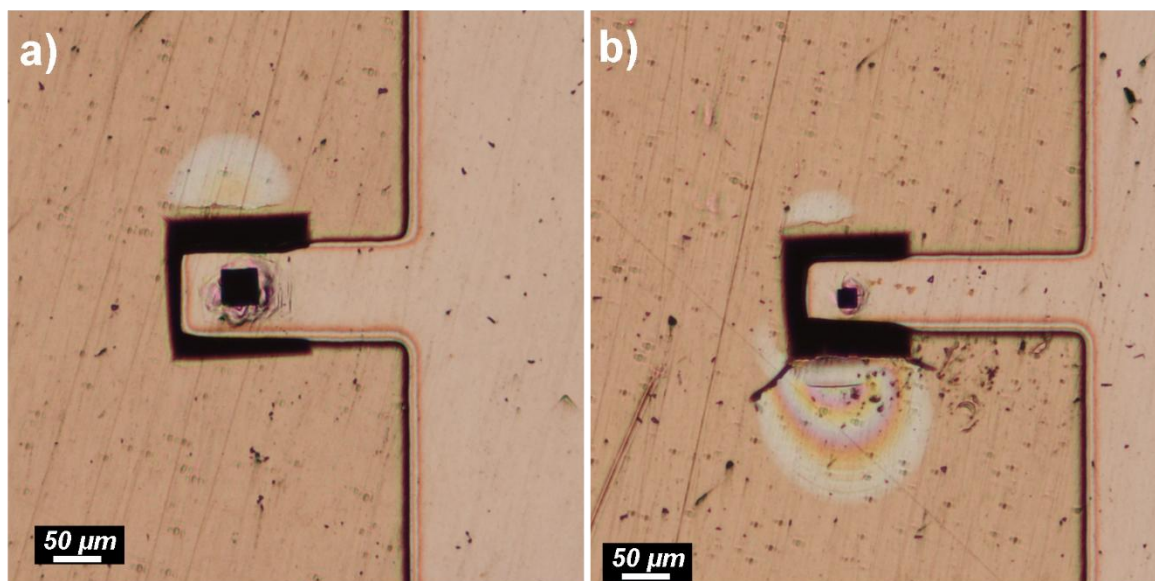


Rysunek 30. Metalowe sondy w pudełku adhezyjnym.

Części rysunku: a) zdjęcie pojedynczej sondy leżącej na przezroczystym PDMS, b) zdjęcie pudełka ustawionego „do góry nogami”

2.4.6. Rezyst utrudniający proces indentacji

Pierwotnie zaproponowany i badany proces zakładał wykonanie pierwszej warstwy formy, a dopiero później wykonanie odcisków będących formami na ostrza pomiarowe. Dzięki tej kolejności niepotrzebne było pozycjonowanie w czasie pierwszej fotolitografii, a więc także nie ma potrzeby wykonywania znaczników pozycjonujących do pierwszej fotolitografii. Jednak konieczne było ręczne wskazywanie pozycji na odciski w pierwotnie stosowanych indenterach. Możliwe było zaprogramowanie wszystkich odcisków automatycznie, jednak wymagało bardzo precyzyjnego ustawienia podłoża na stoliku roboczym. Było to zadanie trudne i prowadziło do przesunięcia ostrza względem belki. Nawet tak zautomatyzowany proces był bardzo powolny. Ze względu na wysoką precyzję urządzenia i jego delikatność konieczne było zachowanie niskich prędkości przesuwu stolika i wbijania wglębnika w podłoże. W takim układzie już obecny na podłożu rezyst utrudniał przebieg procesu. Szczególnie przy dość grubej warstwie rezystu wglębnik może oprzeć się na rezyście i nie wytworzyć odpowiednio głębokiej formy w podłożu. Rysunek 31 przedstawia dwa przykłady takiej sytuacji.



Rysunek 31. Rezyst uszkodzony w czasie indentacji, zdjęcia z mikroskopu optycznego.

Części rysunku: a) widoczne odgniecenie rezystu, b) widoczne odgniecenie rezystu, pęknięcie rezystu, a także zmniejszona głębokość odcisku w podłożu.

Rozwiązaniem tego problemu jest zmiana kolejności wykonywania operacji. Najpierw wykonanie odcisków, łącznie z znacznikami pozycjonującymi, a dopiero później wykonanie fotolitografii. Wykonano taki eksperyment wykorzystując nanotwardościomierz i potwierdzono zasadność tego podejścia. Niestety wykonanie odcisków trwało około 6 godzin. Był to drugi z argumentów za stworzeniem własnego urządzenia do wykonywania odcisków. Pierwszy z nich został przedstawiony w rozdziale 2.3.3.

Własne urządzenie nazywane było w laboratorium „wciskaczem” w celu odróżnienia go od precyzyjnych twardościomierzy. Urządzenie to działa jak prosty oprzyrządowany twardościomierz. Jednak zostało ono zaprojektowane i zbudowane mając za priorytet szybkość

działania, a nie precyzję otrzymywanych danych z pomiarów. Posiada stolik roboczy mieszczący jednocześnie 9 podłoży i może przygotować je wszystkie bez udziału operatora. Wykonanie wszystkich odcisków na jednym podłożu zajmuje około 2 godzin. Po uruchomieniu procesu, na następny dzień, można otrzymać 9 płytek gotowych do kolejnych operacji.

W ostatecznym procesie wytworzenia sond najpierw wykonuje się odciski na ostrza wraz ze znacznikami pozycjonującymi – również wykonanymi w formie odcisków. Dopiero na tak przygotowanym podłożu przeprowadza się fotolitografię, a pierwszy naświetlany wzór pozycjonuje się względem odcisków. Dzięki temu ostrza i belki są zawsze idealnie ze sobą zgrane. Tak zmodyfikowany proces wymaga mniejszego zaangażowania od człowieka i łatwiejszy jest do ewentualnego stosowania w produkcji masowej.

2.5. Kalibracja sond

Jak większość elektronicznych urządzeń pomiarowych, mikroskopy sił atomowych są w stanie jedynie zmierzyć i zapisać napięcie i natężenie prądu powstające w różnych ich podzespołach. Odniesienie tych wartości do faktycznych zmierzonych lub zadanych fizycznych parametrów wymaga kalibracji układu pomiarowego i sondy. Nawet najprostszy pomiar topografii powierzchni wymaga kalibracji układu zadawania przemieszczeń w AFM. Szczególną uwagę w tej pracy poświęca się pomiarom siły tarcia. Do tego niezbędne jest skalibrowanie układu zarówno pod kątem zadawania siły normalnej, jak i pod kątem odczytywania siły bocznej. Poniżej przedstawione zostały procedury kalibracyjne pozwalające na wyznaczenie niezbędnych do tego parametrów: sztywności sondy, stałej kalibracji fotodiody i współczynnika kalibracji siły bocznej.

2.5.1. Wyznaczanie sztywności sond

Wyznaczanie częstotliwości rezonansowej sondy jest w pełni zautomatyzowane w mikroskopach sił atomowych. Mikroskop musi umieć znaleźć tę częstotliwość, aby następnie móc sondę wprowadzić w drgania rezonansowe na potrzeby pomiarów w kontakcie przerywanym lub bezkontaktowych. Materiał i kształt sondy nie ma żadnego wpływu na tę procedurę. Dodatkowo dla sond krzemowych możliwe jest również obliczenie sztywności sondy znając jej częstotliwość rezonansową. Oprogramowanie mikroskopu najczęściej potrafi przeprowadzić tę procedurę automatycznie, wymagając jedynie podania przez użytkownika długości i szerokości belki. Oprogramowanie automatycznie przelicza dane biorąc pod uwagę właściwości mechaniczne krzemu, a także biorąc poprawkę na trapezowy przekrój belki.

Jako, że sondy opracowane w ramach tej pracy wykonane są z innego materiału i posiadają inny przekrój poprzeczny to niemożliwe jest zastosowanie automatycznych procedur do wyznaczenia ich sztywności. Konieczne jest przeprowadzenie kalibracji ręcznie, jednak możliwe jest to na kilka sposobów. Zbadano trzy metody wyznaczania sztywności zarówno pod względem dokładności uzyskiwanego rezultatu, jak i możliwości ich praktycznego stosowania.

Pierwsza metoda, nazywana dalej metodą geometryczną, polega na prostym obliczeniu sztywności z wymiarów belki. Można posłużyć się prostym wzorem z literatury [80]:

$$k = \frac{F_z}{\delta} = \frac{\frac{bh^3}{4}E}{L^3} = \frac{Ebh^3}{4L^3}, \quad (4)$$

w którym: k – sztywność, F_z – siła normalna (na ostrzu), δ – przemieszczenie ostrza (ugięcie belki), b – szerokość belki, h – grubość belki, L – długość belki do ostrza, E – moduł Younga

Druga metoda, nazywana dalej metodą dynamiczną, polega na obliczeniu sztywności na podstawie częstotliwości rezonansowej belki. Tak samo jak ma to miejsce dla sond krzemowych w oprogramowaniu AFM. Jednak ze względu na zastosowanie niestandardowego materiału obliczenia należy przeprowadzić samodzielnie. Mając na uwadze kilka założeń. Częstotliwość rezonansowa jest znana dokładnie. Moduł Younga i gęstość materiału są znane. Możemy zmierzyć jedynie grubość albo jedynie długość belki, a drugi wymiar pozostaje nieznany i konieczne jest jego wyznaczenie matematyczne na podstawie częstotliwości rezonansowej. Na potrzeby tych obliczeń uprościć można podany wcześniej wzór (3):

$$\omega_0 = \frac{1,875^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} = \frac{1,875^2}{2\pi} \frac{1}{L^2} \sqrt{\frac{E \frac{bh^3}{12}}{\rho bh}} = \frac{1,875^2}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{12} \frac{1}{L^2}} \sqrt{\frac{Ebh^3}{\rho bh}} = \beta \frac{h}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (5)$$

w którym: ω_0 – częstotliwość rezonansowa, β – stała wynosząca 0,1615, E – moduł Younga, I – geometryczny moment bezwładności przekroju belki, ρ – gęstość, A – powierzchnia przekroju belki, b – szerokość belki, h – grubość belki, L – długość belki do ostrza.

Powyższy wzór może zostać przekształcony tak, aby otrzymać jeden brakujący wymiar belki. Czyli grubość:

$$h = \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{\rho}{E}} f l^2, \quad (6)$$

lub długość:

$$l = \sqrt{\beta \frac{h}{f} \sqrt{\frac{E}{\rho}}}, \quad (7)$$

Tak obliczony wymiar, wraz z tymi zmierzonymi może zostać wykorzystany do obliczenia sztywności wykorzystując opisany powyżej wzór (4). Długość belki jest ogólnie łatwa do dokładnego zmierzenia. Wynosi ona zazwyczaj 100 do 500 μm . Wykorzystując mikroskop optyczny możliwe jest uzyskanie niepewności pomiaru równej około 1-2 μm . Ustawienie sondy pod mikroskopem również nie stanowi trudności – wystarczy ją położyć bezpośrednio na stoliku mikroskopu. Podobnie mierzona jest również potrzebna do wyznaczenia sztywności szerokość belki. Grubość belki jest trudniejsza do dokładnego zmierzenia. Wynosi zazwyczaj poniżej 5 μm , a więc niepewność pomiaru mikroskopem optycznym stanowi 20% zamiast 1%. Dokładność wyznaczenia grubości ma znacząco większy wpływ na uzyskany wynik. Dodatkowo odpowiednie ustawienie sondy pod mikroskopem może stanowić trudność. Sonda musi być umieszczona bokiem lub pionowo, a więc konieczny jest jakiś dodatkowy uchwyt.

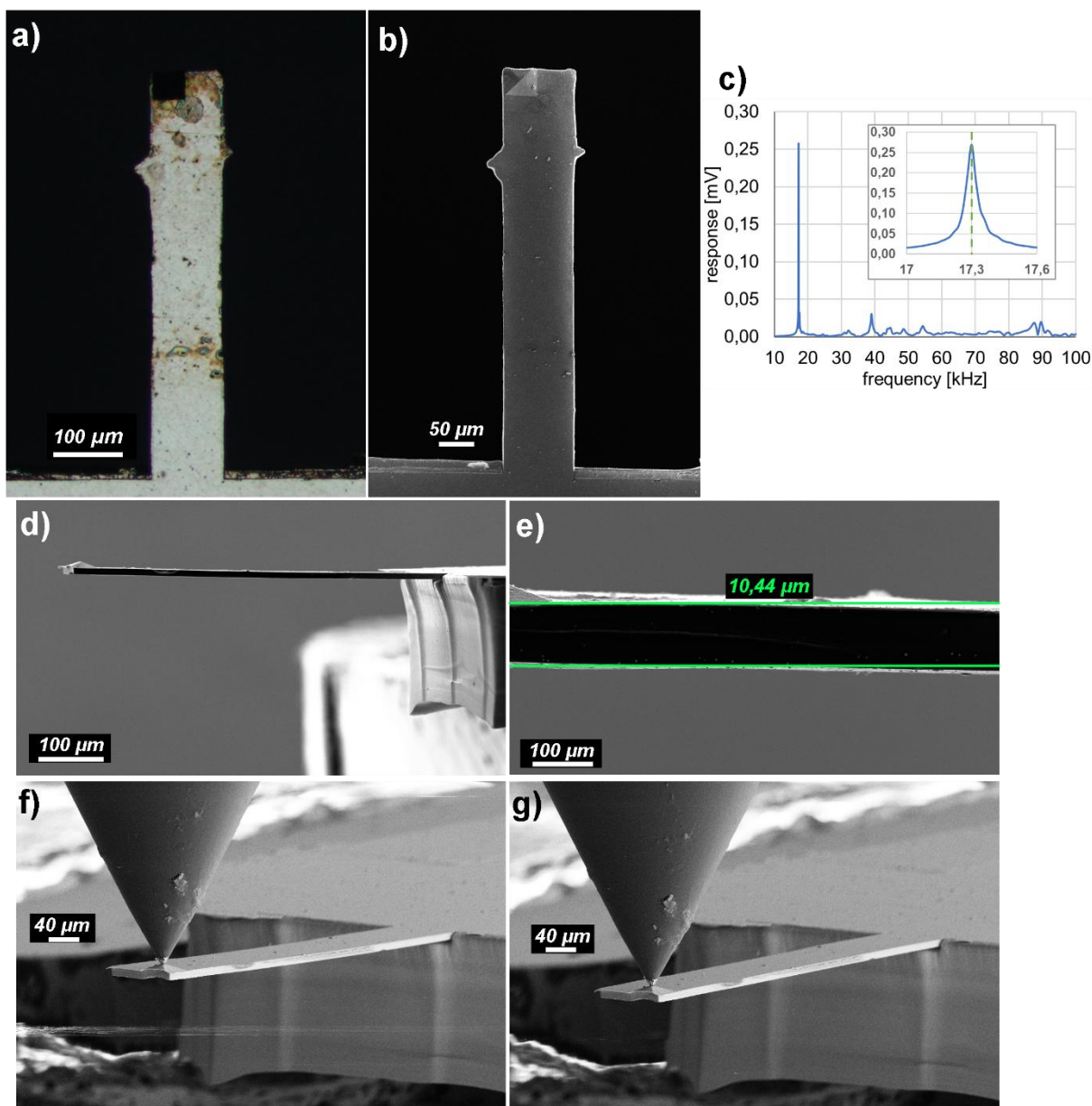
Dokładnie zmierzenie grubości możliwe jest wykorzystując na przykład skaningowy mikroskop elektronowy. Jednak użycie SEM wymaga dostępu do takiego urządzenia i zastosowania odpowiedniego uchwytu na sondę, a jest również znacznie bardziej czasochłonne. Praktyka laboratoryjna pokazuje, że najczęściej stosowany jest pomiar długości i szerokości belki mikroskopem optycznym.

Trzecia metoda nazywana dalej bezpośrednią, polega na zmierzeniu sztywności belki innym urządzeniem – bez przeprowadzania obliczeń i bez konieczności pomiarów wymiarów belki. Do tej metody konieczne jest zastosowanie urządzenia o bardzo dużej rozdzielczości pomiaru, pozwalającego na precyzyjne pozycjonowanie. Największą trudnością jest ustawienie początku pomiaru czyli momentu, w którym manipulator urządzenia już dotyka ostrza sondy, ale jeszcze nie działa żadna siła. Po tym należy przesunąć manipulator (razem z ostrzem) o znaną odległość i zmierzyć siłę. Dzięki temu można bezpośrednio zmierzyć obie wartości potrzebne do wyznaczenia sztywności, powtarzając wzór (4):

$$k = \frac{F_z}{\delta} \quad (8)$$

W tym wypadku zastosowano nanotwardościomierz Alemnis standard assembly (Alemnis, Szwajcaria) zastosowany w komorze SEM. Urządzenie to wyposażone jest w sterowanie przemieszczeniem z zamkniętą pętlą sprzężenia zwrotnego, dzięki czemu doskonale nadaje się do zadawania przemieszczeń. Użycie go wewnątrz komory SEM pozwoliło na precyzyjne spozycjonowanie wgłębnika na ostrzu sondy, a dodatkowo ustabilizowało warunki pomiaru takie jak temperatura otoczenia. Zastosowano wgłębnik stożkowy zakończony płaską powierzchnią od firmy Synton MDP (Szwajcaria).

Do testów porównawczych wybrano sondę o oczekiwanych wymiarach belki 600 x 100 x 10 μm (dł x sz x gr). Następnie na potrzeby metody geometrycznej zmierzono ją mikroskopem elektronowym dla jak największej dokładności. Na potrzeby metody geometrycznej (ze znaną długością) zmierzono jej szerokość i długość mikroskopem optycznym. Na potrzeby metody geometrycznej (ze znaną grubością) zmierzono jej szerokość i grubość mikroskopem elektronowym. Metodę bezpośrednią wykonano na opisanym powyżej urządzeniu, a pomiar powtórzono sześciokrotnie dla różnych przemieszczeń. Rysunek 32 przedstawia rzeczoną sondę na zdjęciu z mikroskopu optycznego (część a), zdjęciu z mikroskopu elektronowego od dołu (część b), zdjęciach z mikroskopu elektronowego od boku (części d oraz e) a także w czasie kalibracji nanotwardościomierzem (części f oraz g) oraz krzywą odpowiedzi rezonansowej (część c).



Rysunek 32. Testy porównawcze metod kalibracji sztywności sondy.

Części rysunku: a) zdjęcie belki sondy z mikroskopu optycznego, b) zdjęcie belki sondy z mikroskopu elektronowego, c) wykres odpowiedzi częstotliwościowej sondy uzyskany w mikroskopie sił atomowych, d) zdjęcie SEM sondy od boku, e) pomiar grubości sondy w SEM, f) zdjęcie SEM w czasie kalibracji sztywności przed zadaniem siły twardościomierzem, g) zdjęcie SEM w czasie kalibracji sztywności po zadaniu siły twardościomierzem.

Tabela 12. zawiera wszystkie wyniki porównania poszczególnych metod. Pod względem uzyskanych wartości za najdokładniejszą należy uznać metodę polegającą na bezpośrednim pomiarze zarówno przemieszczenia, jak i siły. Metoda geometryczna zawsze obarczona będzie dużymi błędami, nawet jeżeli do pomiaru użyty zostanie mikroskop elektronowy. Niemal niemożliwe jest, żeby belka była idealnym prostokątem i miała jednorodny przekrój na całej długości. Bardzo trudne byłoby również uwzględnienie wpływu ostrza pomiarowego, zanieczyszczeń na powierzchni, chropowatości powierzchni, a przede wszystkim jakości i czystości osadzonego materiału. Metoda dynamiczna ma tę przewagę, że dzięki pomiarowi

częstotliwości rezonansowej fizycznej sondy w naturalny sposób uwzględnia właściwości mechaniczne materiału. Jednak naprawdę dobre rezultaty uzyskuje dopiero z pomiarem grubości belki – co w zależności od dostępnego wyposażenia laboratorium może być niemożliwe lub przynajmniej czasochłonne.

Tabela 12. Porównanie metod wyznaczania sztywności belki.

	Zastosowana metoda wyznaczenia sztywności			
	geometryczna	dynamiczna (znana długość)	dynamiczna (znana grubość)	bezpośrednia nanoindenterem
sztywność [N/m]	$28,8 \pm 2,4$	$12,4 \pm 3,6$	$18,9 \pm 3,8$	$20,88 \pm 1,36$

Pod względem praktycznym za najbardziej problematyczną należy uznać metodę bezpośrednią. Wymaga ona zastosowania dodatkowego urządzenia oraz zajmuje dużo czasu, jednak daje najlepsze efekty zatem w wielu przypadkach będzie warta zachodu. Metoda dynamiczna z pomiarem długości jest najłatwiejsza i najszybsza do wykonania. Daje jednak wyniki dalekie od prawdziwych i jednocześnie obarczone dużą niepewnością. Jednak w wielu przypadkach dokładność ta będzie wystarczająca. Szczególnie w pomiarach wstępnych lub gdy wartość siły normalnej nie jest kluczowa, a ważny jest jedynie jej rząd wielkości. Metodę geometryczną należy uznać za najmniej użyteczną – nawet dokładny pomiar mikroskopem elektronowym nie dał rezultatów lepszych niż w najprostszej metodzie dynamicznej z pomiarem długości. Jeżeli SEM jest używany do zmierzenia wymiarów to lepiej dane te wykorzystać jako podstawę do metody dynamicznej z pomiarem grubości. Daje ona wyniki zbliżone do metody bezpośredniej, którą uznano za najlepszą, a mikroskopy elektronowe są powszechnie dostępne, stąd i jej zastosowanie nie powinno stanowić problemu w znacznej większości laboratoriów.

Jednak najważniejszą zaletą metody bezpośredniej jest możliwość jej zastosowania do zmodyfikowanych sond. Na przykład z kulką przyklejoną do belki jako ostrze pomiarowe. Wyznaczenie sztywności takich sond metodą dynamiczną byłoby niemożliwe jeżeli masa kulki i kleju nie jest znana. Jeżeli klej w czasie montażu rozleje się po belce to również zmieni jej sztywność – wpływ niemożliwy do rzeczywistego zbadania. Metoda bezpośrednia sprawdza odpowiedź konkretnej sondy na zadaną siłę, stąd wyniki nią uzyskane należy uznać za obarczone najmniejszą niepewnością, nawet gdy sonda ma niestandardowy kształt.

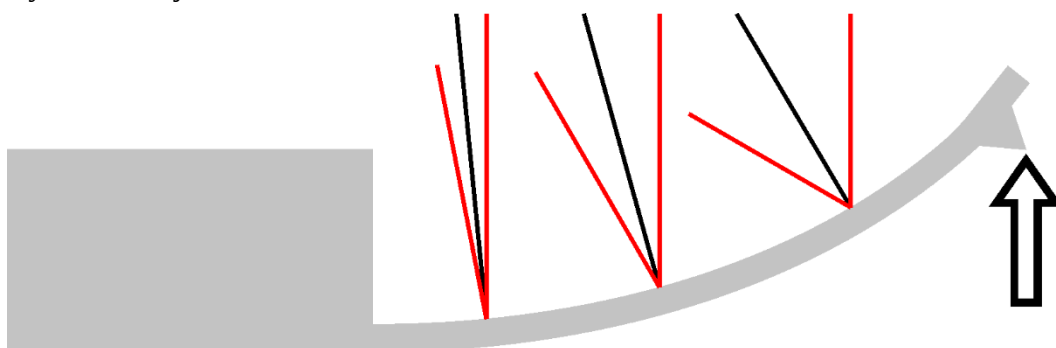
2.5.2. Wyznaczenie stałej kalibracji fotodiody

Do prawidłowego zadania siły normalnej o oczekiwanej wartości poza sztywnością sondy niezbędny jest jeszcze jeden parametr. Jest to tak zwane „sensitivity”, które pozwala odnieść do siebie ugięcie sondy i sygnał napięciowy z fotodiody mikroskopu. Jest to parametr nie związany bezpośrednio z sondą pomiarową, a odnoszący się do danego urządzenia, układu

pomiarowego. Dopiero znając sztywności sondy i „sensitivity” mikroskopu można zadać odpowiednią nastawę w celu otrzymania oczekiwanej siły normalnej. Nastawa mówi mikroskopowi jak bardzo ma być ugięta sonda w czasie pomiaru – jest to realizowane przez takie ugięcie sondy, aby otrzymać zadaną wartość z fotodiody. Zależność tę wraz z rachunkiem jednostek przedstawiono poniżej we wzorze 9.

$$F_N [N] = \text{sztywność} \cdot \text{sensitivity} \cdot \text{nastawa} = \left[\frac{N}{m} \right] \cdot \left[\frac{m}{V} \right] \cdot [V]. \quad (9)$$

Na parametr „sensitivity” wpływają przede wszystkim dwa czynniki – właściwości fotodiody mikroskopu oraz ustawienie plamki lasera na powierzchni belki. Plamka lasera może być ustawiona w różnej odległości od ostrza pomiarowego. Sztywno zamocowana belka odgina się w sposób nieliniowy. Więc przy takim samym przemieszczeniu ostrza, w zależności od miejsca na belce inny będzie kąt pod jakim odbije się promień lasera, a w konsekwencji i sygnał na fotodiodzie. Rysunek 33. przedstawia schematycznie ten problem. Czarne linie to normalne do powierzchni belki w danym punkcie. Czerwone linie to promień lasera, który dla uproszczenia narysowany jest jako padający pionowo i odbijający się w stronę podstawy. Rysunek nie jest w skali.



Rysunek 33. Schematyczny rysunek pokazujący konieczność kalibracji parametru „sensitivity”.

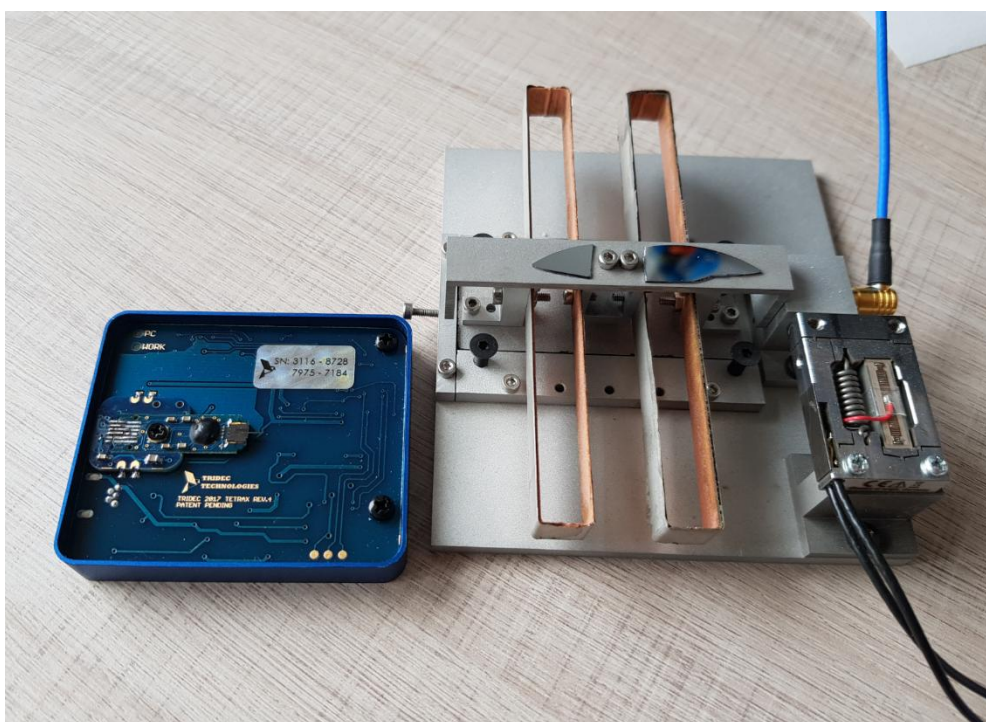
Parametr ten odnosi do siebie sygnał otrzymywany z fotodiody (napięcie) oraz przemieszczenie sondy w osi Z (pionowo, odległość). Jego kalibracja polega na naciśnięciu sondą na twardy i sztywny materiał oraz rejestracji obu sygnałów. We wszystkich badaniach opisanych w tej pracy do kalibracji wykorzystywano szafir. Przesunięcie w osi Z jest mierzone przez AFM, który wyposażony jest w zamkniętą pętlę sprzężenia zwrotnego do sterowania w osi pionowej. W praktyce laboratoryjnej parametr sensitivity wyznaczony musi zostać po każdej zmianie sondy. Korzystne jest również wyznaczanie tego parametru co jakiś czas, nawet bez zmiany sondy i bez manipulacji promieniem lasera. Fotodioda może zmieniać swoje parametry w czasie, w szczególności pod wpływem zmiany temperatury.

2.5.3. Wyznaczenie sztywności skrętnej sond

Do pomiaru siły bocznej (w tym siły tarcia) działającej na sondę AFM konieczne jest wyznaczenie sztywności skrętnej sondy oraz parametru „sensitivity” dla drugiej osi fotodiody. Niestety w ogólnym przypadku wyznaczenie tych parametrów jest bardzo trudne ze względu na małe wymiary sond pomiarowych, małe odkształcenia i ogólną geometrię układu

pomiarowego. Jednak możliwe jest jednoczesne wyznaczenie tych parametrów wykorzystując metodę uprzednio opracowaną w IPPT PAN, której współautorem jest promotor pracy [81].

Stosuje się w niej specjalne urządzenie – kalibrator – montowane jako „próbka” pod mikroskopem i pozwalające na precyzyjny pomiar siły tarcia powstającej podczas pomiaru kalibrowaną sondą. Dzięki temu podczas jednego pomiaru jednocześnie uzyskuje się siłę tarcia na kalibratorze [N] oraz odpowiadające tej sile pomiarowego przemieszczenie plamki lasera na fotodiodzie mikroskopu [V]. Jako, że kalibracja wykonywana jest bezpośrednio w AFM, to uwzględnia ona wszystkie parametry układu pomiarowego: sztywność skrętną sondy, pozycję lasera na belce, stałą fotodiody, geometrię belki i ostrza pomiarowego. Otrzymywana stała przez autorów pierwotnej publikacji nazywana jest LFCC (z ang. Lateral Force Calibration Constant – stała kalibracji siły bocznej) i jest wyrażona w [N/V].

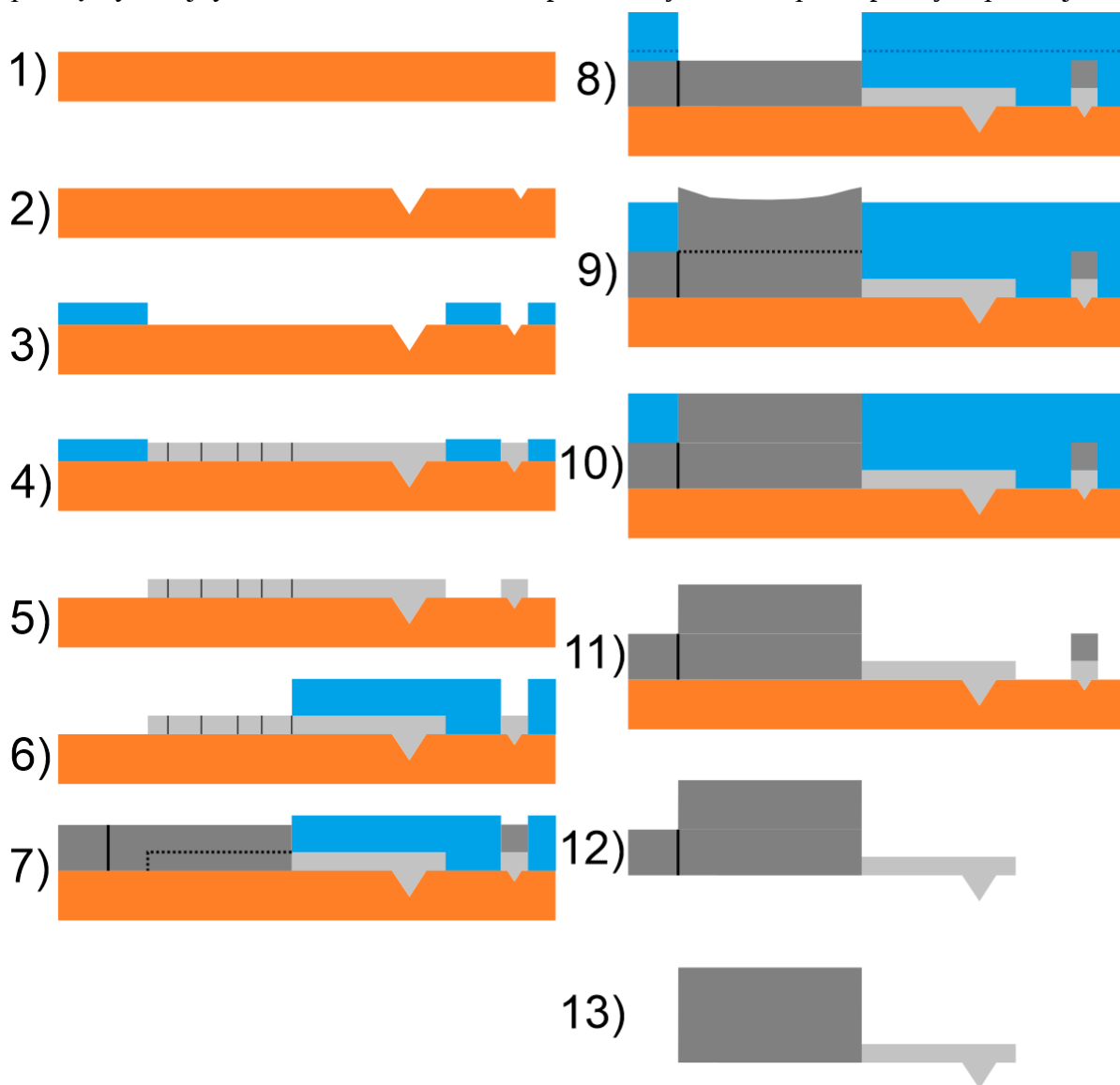


Rysunek 34. Siłomierze stosowane do wyznaczania LFCC.

Podejście to było stosowane we wszystkich pomiarach siły bocznej w niniejszej pracy. Jednak ze względu na szeroki zakres sztywności badanych sond stosowane były dwa różne kalibratory. Jeden bardzo mały i precyzyjny, drugi większy. Rysunek 34 przedstawia oba urządzenia – mały kalibrator jest niebieski, a duży kalibrator jest srebrny. Urządzenie precyzyjne oparte jest na pojemnościowym, grzebieniowym czujniku siły wykonanym z krzemu metodami znanymi z mikroelektroniki (Femto Tools, Szwajcaria). Maksymalna siła mierzona z jego pomocą to 200 mN, a rozdzielczość pomiaru to 500 nN. Duży kalibrator zbudowany na bazie sprężyn wykonanych metodą osadzania galwanicznego – podobnie do opisanych tutaj sond pomiarowych. Przeszyczenie stolika zawieszzonego na sprężynach mierzone jest za pomocą precyzyjnego czujnika pojemnościowego (Micro-Epsilon, Niemcy). Sztywność jego sprężyn wynosi 2950 N/m, a minimalna rozdzielczość pomiaru to 15 μ N.

2.6. Dopracowany proces wytwarzania sond

Wynikiem badań opisanych w poprzednich rozdziałach jest zmodyfikowany proces wytwarzania całkowicie metalowych sond. Najważniejsze procesy decydujące o jego innowacyjności pozostały bez zmian. Rysunek 35 przedstawia w schematyczny sposób szczegółowy przebieg procesu. Ukazuje on pojedynczą sondę od boku. Dodatkowo pokazano również znacznik pozycjonujący. Liniami przerywanymi na rysunkach zaznaczone są granice pomiędzy kolejnymi krokami. Proces został podzielony na 13 etapów opisanych poniżej.



Rysunek 35. Ostateczny schemat procesu wytwarzania całkowicie metalowych sond AFM.

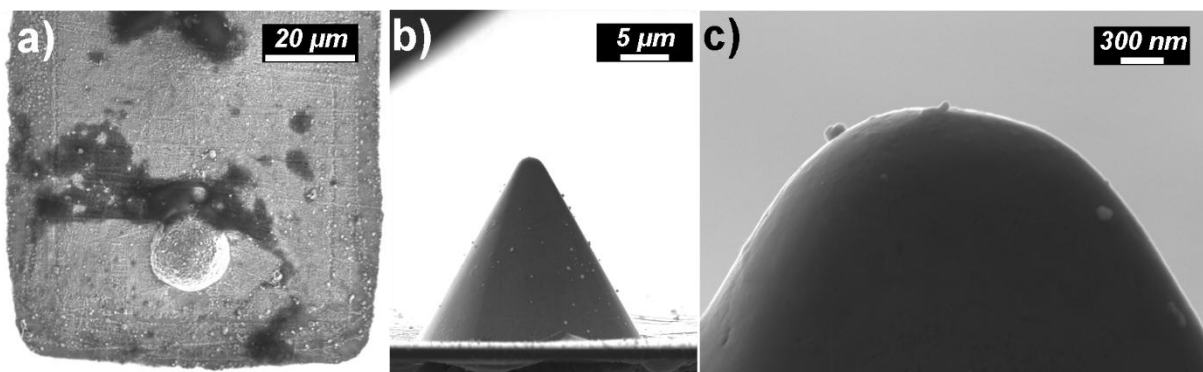
- 1) Przygotowanie podłoża – szlifowanie i polerowanie
- 2) Wytłaczanie – przygotowanie form na ostrza i znaczniki pozycjonujące
- 3) Pierwsza fotolitografia – przygotowanie formy na pierwszą warstwę sond
- 4) Elektroosadzanie pierwszej warstwy sond – podstaw i belek wraz z ostrzami
- 4a) Polerowanie pierwszej warstwy – tylko jeżeli niezbędne (srebro)
- 5) Usunięcie rezystu

- 6) Druga fotolitografia – przygotowanie formy na drugą warstwę sond
- 7) Elektroosadzanie drugiej warstwy sond – ramki, łączników i podstaw
- 8) Trzecia fotolitografia – przygotowanie formy na trzecią warstwę sond
- 9) Elektroosadzanie trzeciej warstwy sondy – ramki i podstaw
- 10) Szlifowanie podstaw – wyrównanie szybko osadzanych podstaw sond
- 11) Usunięcie rezystu
- 12) Usunięcie podłoża
- 13) Uwolnienie sond z ramki

2.7. Wytworzone sondy pomiarowe

W toku prowadzonych badań otrzymano wiele udanych, jak i nieudanych sond pomiarowych. Niektóre z nich zbadano pod kątem częstotliwości rezonansowej, inne pod kątem wytwarzania ostrzy pomiarowych. Poniżej przedstawiono wybór różnych sond, które mają pokazać zakres realizowanych działań. Jak i interesujące przykłady niepowiązane bezpośrednio z opisanymi wcześniej problemami. Zdecydowana większość sond została scharakteryzowana jedynie częściowo ze względu na ograniczenia czasowe. Sondy wykorzystane do konkretnych badań przedstawiono w rozdziale 2.7.1.

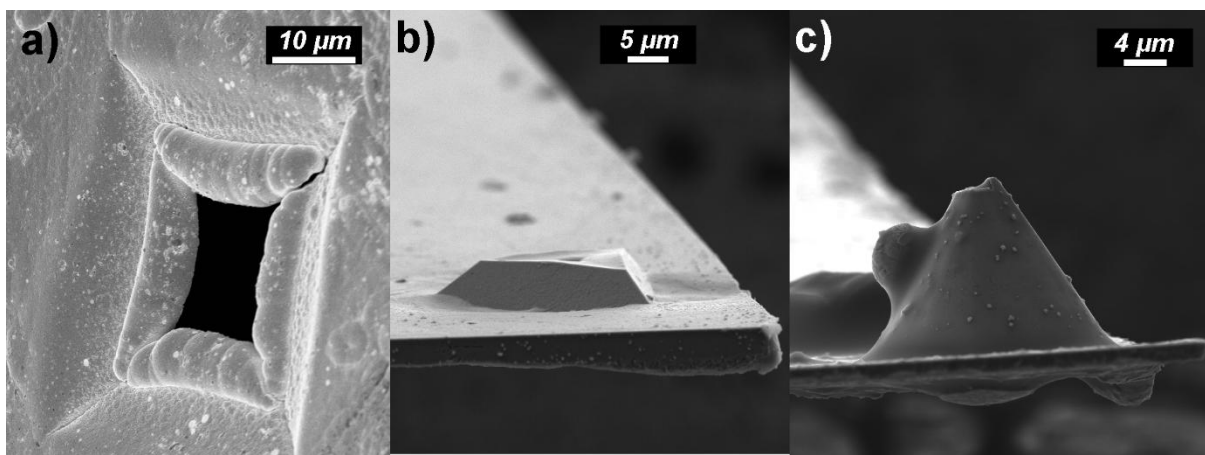
Poza wykonaniem ostrzy pomiarowych o małym promieniu zaokrąglenia, czyli szczególnie interesujących jako zbliżonych do sond krzemowych, wykonano również sondy o kuliście zakończonym ostrzu. Wykonano je na początkowym etapie rozwoju metody wytwarzania, jako jeden z pierwszych testów wypełniania wytłoczonych form. Rysunek 36. przedstawia otrzymane ostrza, jedno wykonane kulistym wgłębnikiem o średnicy $20\ \mu\text{m}$ oraz jedno wykonane wgłębnikiem w kształcie kuliście zakończonego stożka (promień zaokrąglenia $3\ \mu\text{m}$, producent Synton MDP). Sondy te nie zostały ostatecznie wykorzystane do badań w tej pracy, ponieważ skupiono się na badaniach konkretnych par materiałów oraz mikrołożyskach. Jednak sondy o takich ostrzach można wykorzystać do badań tribologicznych dotyczących wpływu powierzchni kontaktu między próbką i przeciwpróbką na współczynnik tarcia.



Rysunek 36. Metalowe sondy o kulistych ostrzach. Zdjęcia z SEM.

Części rysunku: a) ostrze w formie półkuli o promieniu zaokrąglenia $10\ \mu\text{m}$, b) ostrze w formie stożka o kulistym zakończeniu o promieniu $1,5\ \mu\text{m}$, c) zbliżenie na koniec ostrza z części b.

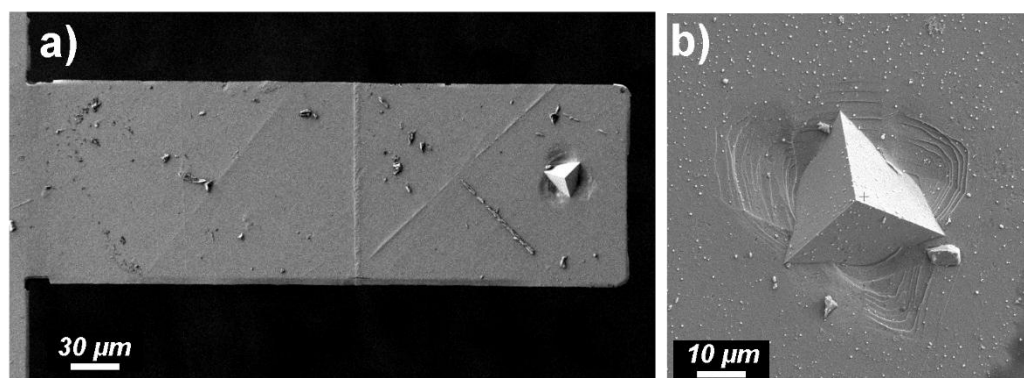
Tak jak przedstawiono w rozdziale 2.3.3. zaproponowana metoda pozwala na wykonywanie ostrzy o promieniach zaokrąglenia nawet poniżej 20 nm. W czasie osadzania galwanicznego materiał całkowicie wypełnia formę, nawet w bardzo ostro zakończonych zagłębieniach. Jednak nie zawsze tak jest i kilka sond z każdego podłoża może mieć nieprawidłowo wykonane ostrze. Najczęstszą przyczyną jest rezyst pozostający w zagłębieniach po wywołaniu. Podłoża, na których wykonywane były sondy, mają dość dużą powierzchnię, przez co usuwanie zbędnego rezystu może nie przebiegać równomiernie.



Rysunek 37. Nieprawidłowo wykonane ostrza metalowych sond. Zdjęcia z SEM.

Części rysunku: a) nieudane ostrze w kształcie piramidy, b) nieudane ostrze w kształcie wierzchołka sześciianu, c) nieudane ostrze w kształcie stożka.

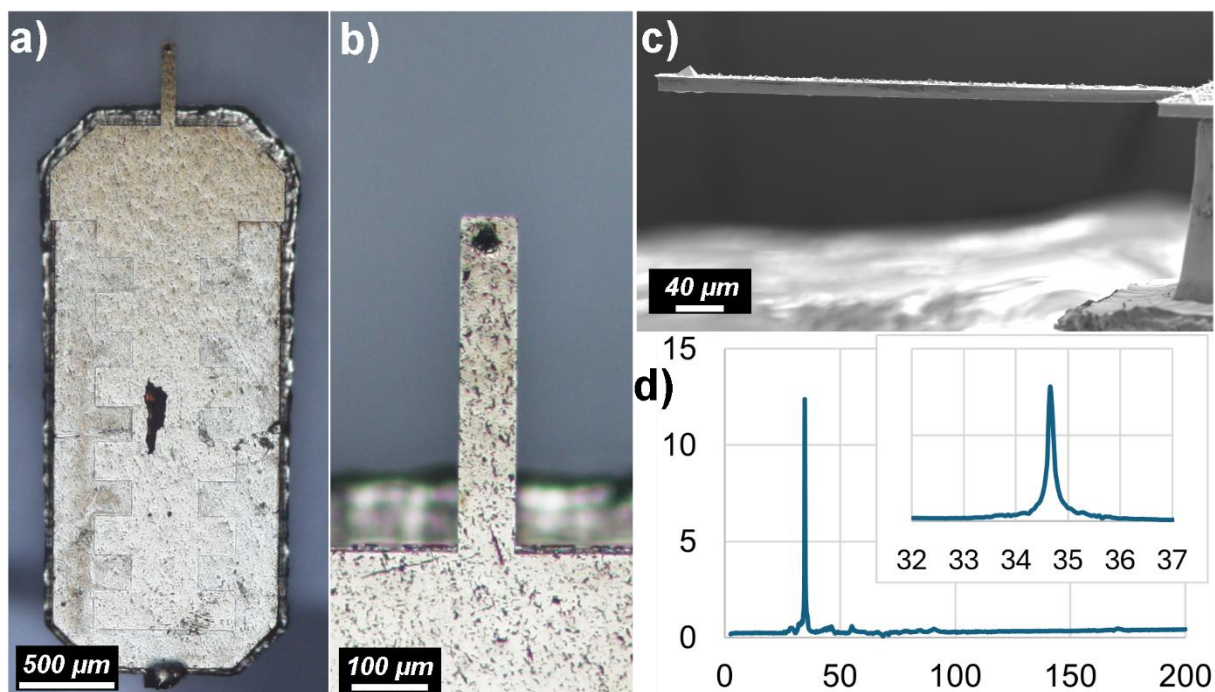
Rysunek 38. przedstawia zdjęcia sond pomiarowych z mikroskopu elektronowego, na których obok ostrza pomiarowego widać odbity obraz wypływek powstałych w czasie wytłaczania formy na ostrze. Nie wpływają one na właściwości użytkowe sondy, a stanowią dowód na dokładność z jaką osadzanie galwaniczne odtwarza topografię podłoża.



Rysunek 38. Widoczne odbicie wypływek po

Części rysunku: a) zdjęcie belki z SEM, b) zdjęcie ostrza z SEM.

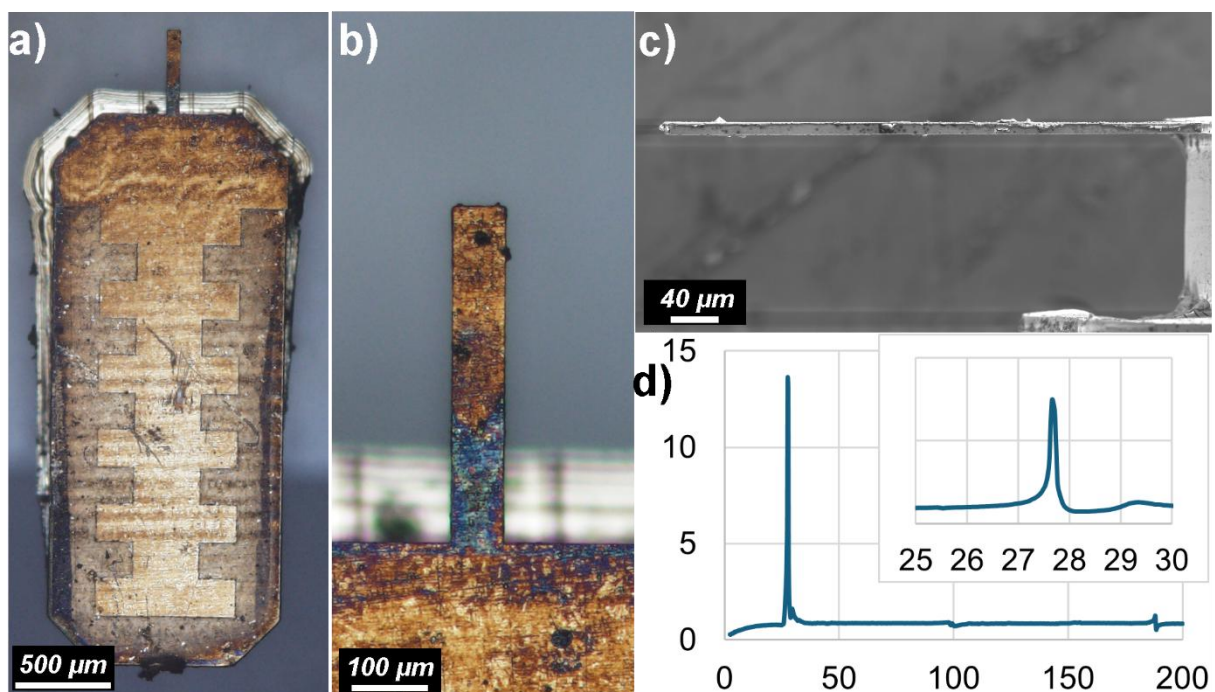
Wykonano również serię niklowych sond o dość dużej grubości (około 10 μm) w celu sprawdzenia jakości osadzania takiej grubszej warstwy, a także zgodności teoretycznych parametrów sond z faktycznie otrzymanymi. Belki tych sond miały zaprojektowane wymiary 450 x 75 μm . Rysunek 39 przedstawia zdjęcia niklowej sondy oraz odpowiedź częstotliwościową otrzymaną za pomocą mikroskopu sił atomowych. Ta sonda w dalszej analizie wyników nazywana jest literą A.



Rysunek 39. Sonda pomiarowa wykonana z niklu – sonda A.

Części rysunku: a) zdjęcie całej sondy z mikroskopu optycznego, b) zdjęcie belki sondy z mikroskopu optycznego, c) zdjęcie belki sondy z mikroskopu elektronowego, d) wykres odpowiedzi częstotliwościowej uzyskany w mikroskopie sił atomowych wraz z powiększonym obszarem ze znaną częstotliwością rezonansową

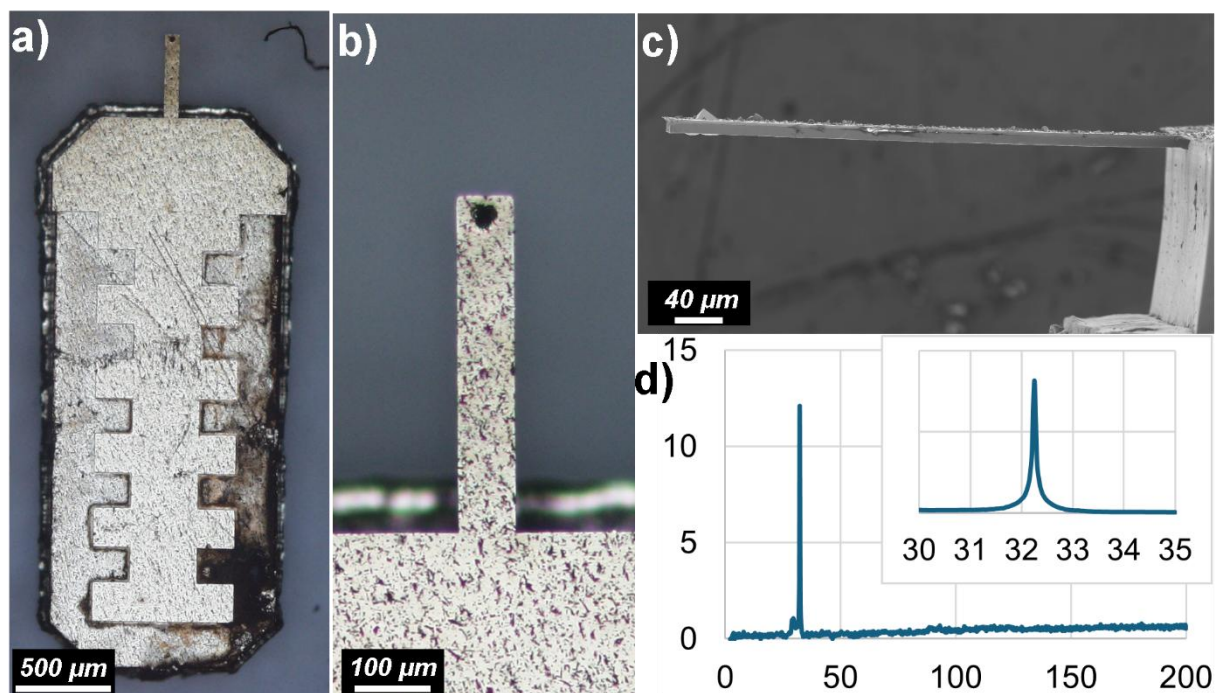
Rysunek 40. przedstawia zdjęcia niklowej sondy oraz jej odpowiedź częstotliwościową. Sonda w dalszej analizie wyników nazywana jest literą B. Różnica w kolorze względem innych sond nie była widoczna gołym okiem.



Rysunek 40. Sonda pomiarowa wykonana z niklu – sonda B.

Części rysunku: a) zdjęcie całej sondy z mikroskopu optycznego, b) zdjęcie belki sondy z mikroskopu optycznego, c) zdjęcie belki sondy z mikroskopu elektronowego, d) wykres odpowiedzi częstotliwościowej uzyskany w mikroskopie sił atomowych wraz z powiększonym obszarem ze znaną częstotliwością rezonansową

Rysunek 41. przedstawia zdjęcia niklowej sondy oraz jej odpowiedź częstotliwościową. Ta sonda w dalszej analizie wyników nazywana jest literą C.



Rysunek 41. Sonda pomiarowa wykonana z niklu – sonda C.

Części rysunku: a) zdjęcie całej sondy z mikroskopu optycznego, b) zdjęcie belki sondy z mikroskopu optycznego, c) zdjęcie belki sondy z mikroskopu elektronowego, d) wykres odpowiedzi częstotliwościowej uzyskany w mikroskopie sił atomowych wraz z powiększonym obszarem ze znaną częstotliwością rezonansową

Wymiary belek powyższych sond zmierzono za pomocą mikroskopu optycznego (długość i szerokość), a także mikroskopu elektronowego (grubość). Częstotliwość rezonansową wyznaczono za pomocą mikroskopu sił atomowych. Na podstawie otrzymanych danych obliczono sztywność sond wykorzystując metodę geometryczną oraz dynamiczną. Tabela 13. przedstawia otrzymane wyniki. Zamieszczono w niej również teoretyczne parametry dla sond o idealnych wymiarach 450 x 75 x 10 μm .

Tabela 13. Parametry niklowych sond.

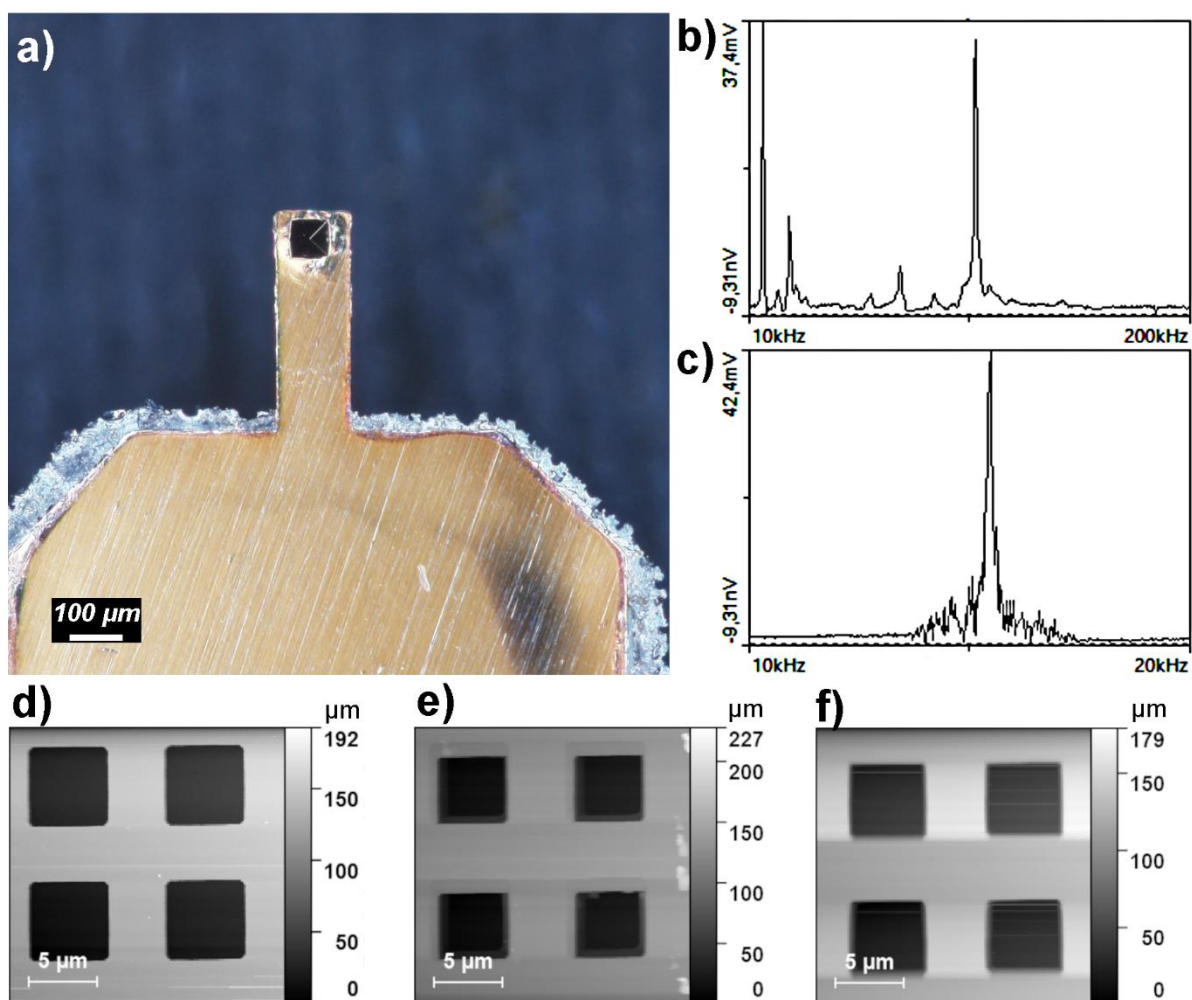
sonda	A	B	C
długość [μm]	443	447	448
szerokość [μm]	75	71	76
grubość [μm]	10,9	12,9	11,8
teoretyczna częstotliwość rezonansowa [kHz]	28,5	28,5	28,5
częstotliwość rezonansowa [kHz]	34,7	27,7	32,2
teoretyczna sztywność [N/m]	41,2	41,2	41,2
sztywność (metoda geometryczna) [N/m]	55,9	85,3	69,4
sztywność (metoda dynamiczna znana długość) [N/m]	30,3	15	25,4
sztywność (metoda dynamiczna znana grubość) [N/m]	41,3	35,8	42,2

Długość i szerokość sond odbiegały od planowanych wymiarów w akceptowalnym zakresie – wynika to z dokładności używanej naświetlarki oraz podatności rezystu. Grubość otrzymanych sond była wyższa od oczekiwanej, a różnice pomiędzy poszczególnymi sondami były istotne. Świadczy to o nierównomiernej szybkości osadzania, co wynika z drobnych różnic w odległości od anody i chaotycznej natury roztworu. Otrzymane rezultaty były zadowalające – odstępstwo od oczekiwanych parametrów było mniejsze niż deklarowane przez producentów krzemowych sond w ramach jednej partii.

2.7.1. Pomiary wykonane metalowymi sondami AFM

Wytworzono jedynie niewielką liczbę faktycznie działających sond pomiarowych. Większość badań opisanych w poprzednich rozdziałach miała na celu poprawę jakości otrzymywanych sond, a także powtarzalności całego procesu. Pojedyncze etapy powtarzane były wielokrotnie, aż do uzyskania zadowalających rezultatów. Proces był przerywany, gdy nie dawał szans na uzyskanie sond o wysokiej jakości. Końcowe jego etapy (osadzanie grubych warstw, usuwanie zbędnego materiału) to kroki czasochłonne. Wielokrotnie korzystniej było ich nie wykonywać, aby powtórzyć cały proces z większą szansą na sukces. Po opracowaniu procesu przyszedł czas na wykonanie sond o konkretnych parametrach na potrzeby konkretnych badań opisanych w rozdziałach 3. i 4. Stąd wynika stosunkowo niewielka liczba sond przedstawionych w tej części. Jednak nawet te wstępnie wytworzone sondy wykorzystano do pomiarów tribologicznych – wykonano badania porównawcze pomiędzy sondami z krzemu i z niklu – wyniki wraz z analizą przedstawiono na końcu tego rozdziału.

Jak wspomniano w rozdziale 2.3.4. udało się wytworzyć jedynie kilka złotych sond. Rysunek 42. przedstawia jedyną sondę ze złota o wysokiej jakości. Oczekiwane wymiary belki pomiarowej wynosiły $450 \times 150 \times 5 \mu\text{m}$ (dł x sz x gr). Wymiary wytworzonej belki to $455 \times 154 \times 4 \mu\text{m}$ (dł x sz x gr) – co jest w granicach błędów powodowanych rozdzielczością naświetlarki oraz rozszerzalnością termiczną rezystu i podłoża. Niestety podczas osadzania drugiej warstwy fotorezyst częściowo odspoił się od podłoża, a nikiel osadził się pod nim. Widać to jako srebrną obwódkę wokół złotej części. Skróciło to efektywną długość belki do $404 \mu\text{m}$. Belka o takich wymiarach powinna charakteryzować się częstotliwością rezonansową 8 kHz. Jednak częstotliwość znaleziona przez AFM wynosiła 15,4 kHz. Może to być spowodowane obecnością ostrza pomiarowego, które zmienia kształt belki. Sztywność belki wyznaczona za pomocą metody geometrycznej to 3,0 N/m, a za pomocą metody dynamicznej ze znaną grubością belki to 7,9 N/m. Sondą tą zobrazowano powierzchnię próbki kalibracyjnej zarówno w trybie kontaktowym, jak i w trybie kontaktu przerywanego. Brak było istotnych różnic pomiędzy tymi trybami. W porównaniu do tej samej próbki zobrazowanej komercyjną sondą widać różnicę – krawędzie struktury są bardziej rozmyte. Było to spodziewane, jako że ostrze wykonane było używanym wgłębnikiem typu Vickersa.

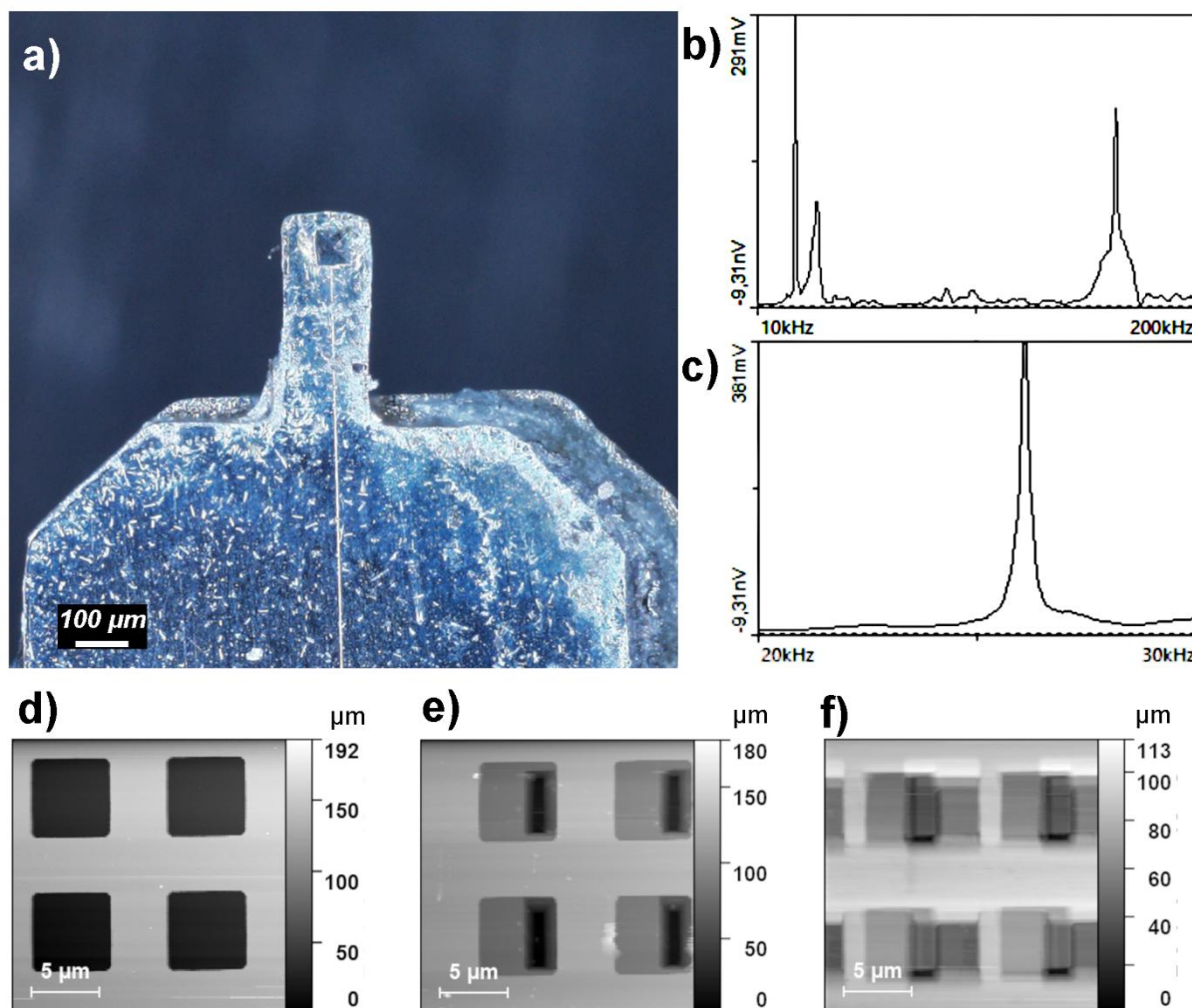


Rysunek 42. Sonda pomiarowa wykonana ze złota.

Części rysunku: a) zdjęcie sondy z mikroskopu optycznego, b) i c) wykresy odpowiedzi częstotliwościowej uzyskane w mikroskopie sił atomowych, d) obraz próbki kalibracyjnej uzyskany komercyjną sondą krzemową, e) obraz próbki kalibracyjnej uzyskany sondą ze złota w trybie kontaktu przerywanego, f) obraz próbki kalibracyjnej uzyskany sondą ze złota w trybie kontaktowym.

Rysunek 43. przedstawia sondę ze srebra o przeciętnej jakości – wciąż z wczesnych etapów badań. Oczekiwane wymiary belki pomiarowej wynosiły $450 \times 150 \times 5 \mu\text{m}$ (dł x sz x gr). Wymiary wytworzonej belki to $436 \times 177 \times 5 \mu\text{m}$ (dł x sz x gr) – co wykracza poza granicę spodziewanych błędów. Najprawdopodobniej rezyst mocno odkształcił się podczas produkcji. Niestety podczas naświetlania drugiej warstwy doszło do znacznego przesunięcia się naświetlanego obszaru. Widać, że druga osadzona warstwa przesunięta jest o kilkadziesiąt mikrometrów w dwóch kierunkach. Skróciło to efektywną długość belki do $370 \mu\text{m}$. Belka o takich wymiarach powinna charakteryzować się częstotliwością rezonansową 15 kHz . Jednak częstotliwość znaleziona przez AFM wynosiła $26,1 \text{ kHz}$. Może to być spowodowane obecnością ostrza pomiarowego, które zmienia kształt belki. Widać również, że sama belka jest niejednorodna. Sztywność belki wyznaczona za pomocą metody geometrycznej to $9,1 \text{ N/m}$, a za pomocą metody dynamicznej ze znaną grubością belki to $17,9 \text{ N/m}$. Sondą tą zobrazowano powierzchnię próbki kalibracyjnej zarówno w trybie kontaktowym, jak i kontaktu przerywanego. Obraz uzyskany w kontakcie jest bardzo niskiej jakości. Wygląda jak zdjęcie

wielokrotnie naświetlone na jednej kliszy. Bez uprzedniej wiedzy o kształcie próbki nie dałoby się określić jej kształtu na podstawie uzyskanego obrazu. Obraz uzyskany w kontakcie przerywanym jest dużo lepszej, lecz wciąż niskiej jakości. Wyraźnie widoczny jest kształt próbki, jednak zamiast pojedynczego stopnia widoczny jest podwójny stopień. Otrzymane rezultaty wynikają najprawdopodobniej z nieodpowiedniego kształtu ostrza pomiarowego. Zostało ono wykonane używanym wgłębnikiem typu Vickersa. Była to jedna z przyczyn zaniechania jego dalszego stosowania i wykonania własnego urządzenia do wykonywania odcisków pozwalającego na stosowanie innych wgłębników.

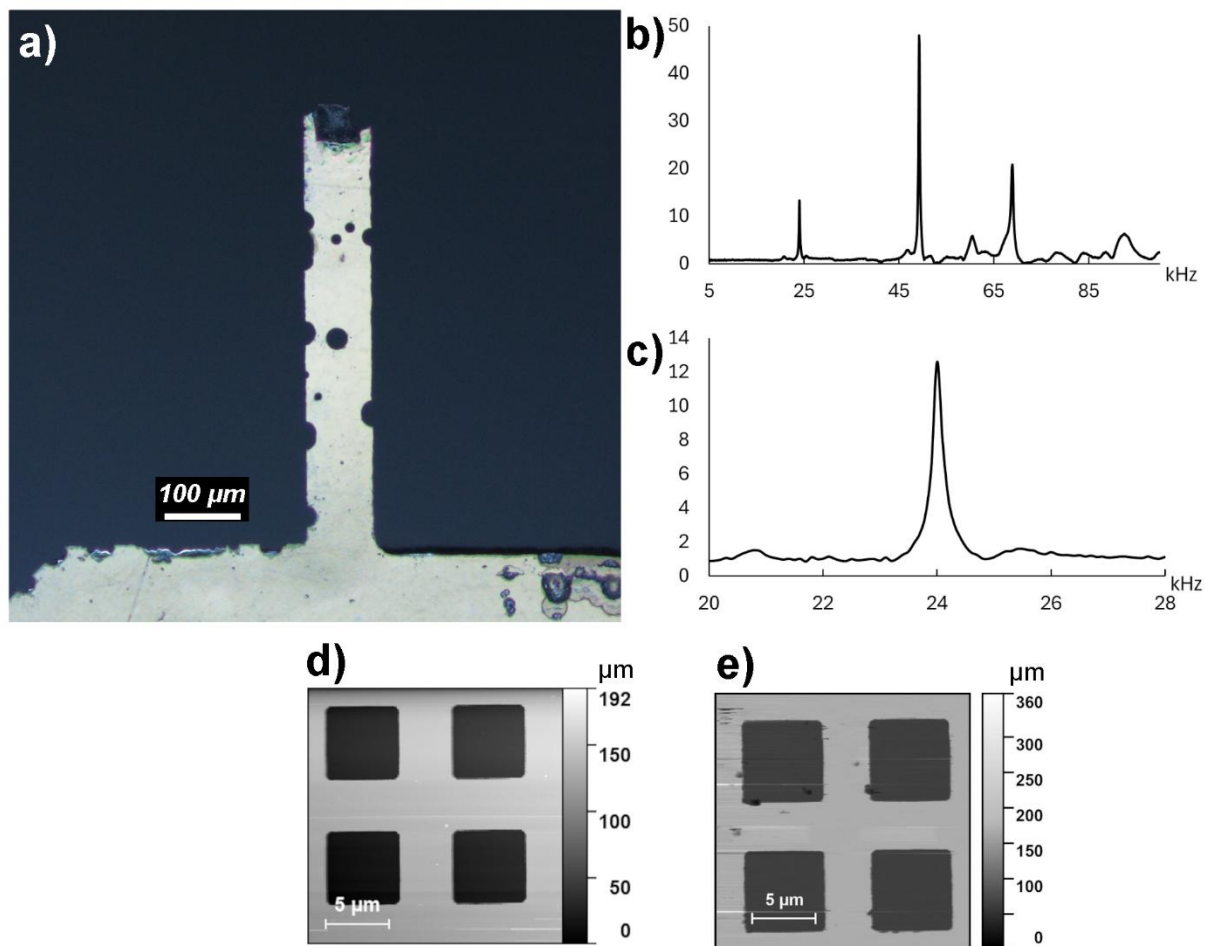


Rysunek 43. Sonda pomiarowa wykonana ze srebra.

Części rysunku: a) zdjęcie sondy z mikroskopu optycznego, b) i c) wykresy odpowiedzi częstotliwościowej uzyskane w mikroskopie sił atomowych, d) obraz próbki kalibracyjnej uzyskany komercyjną sondą krzemową, e) obraz próbki kalibracyjnej uzyskany sondą ze srebra w trybie kontaktu przerywanego, f) obraz próbki kalibracyjnej uzyskany sondą ze srebra w trybie kontaktowym.

Rysunek 44. przedstawia jedną z najstarszych sond wykonanych z niklu. Oczekiwane wymiary belki pomiarowej wynosiły 600 x 80 x 5 μm (dł x sz x gr). Wymiary wytworzonej belki to 600 x 84 x 5 μm – co jest w granicach błędów powodowanych rozdzielczością naświetlarki oraz rozszerzalnością termiczną rezystu i podłoża. Niestety podczas usuwania zbędnego materiału w cienkiej warstwie niklu pojawiły się otwory. Belka o takich wymiarach

gabarytowych powinna charakteryzować się częstotliwością rezonansową 12 kHz. Jednak częstotliwość znaleziona przez AFM wynosiła 24 kHz. Dodatkowo pierwsza częstotliwość rezonansowa nie dała najmocniejszego sygnału. Najprawdopodobniej spowodowane jest to obecnością otworów w belce, które wpłynęły na jej zachowanie. Sonda taka nie powinna być wykorzystywana do pomiarów w kontakcie przerywanym. Sondą tą zobrazowano powierzchnię próbki kalibracyjnej w trybie kontaktowym. W porównaniu do tej samej próbki zobrazonej komercyjną sondą widać różnicę – krawędzie struktury są bardziej rozmyte. Było to spodziewane, jako że ostrze wykonane było używanym węgelnikiem typu Vickersa.



Rysunek 44. Sonda pomiarowa wykonana z niklu.

Części rysunku: a) zdjęcie sondy z mikroskopu optycznego, b) i c) wykresy odpowiedzi częstotliwościowej uzyskane w mikroskopie sił atomowych, d) obraz próbki kalibracyjnej uzyskany komercyjną sondą krzemową, e) obraz próbki kalibracyjnej uzyskany sondą z niklu w trybie kontaktowym w czasie pomiaru tarcia.

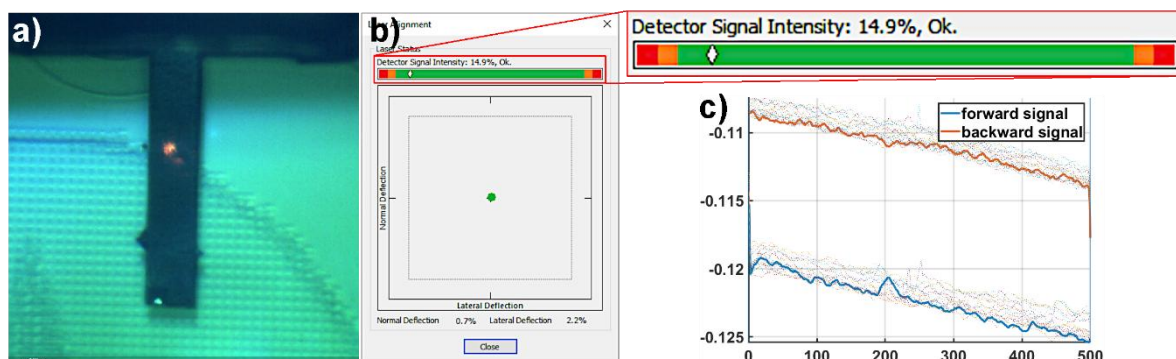
Dodatkowo wykonano również pomiary tarcia zarówno sondą krzemową, jak i niklową. Sondę niklową skalibrowano przy pomocy indentera. Były to jedynie wstępne pomiary, aby sprawdzić ogólne działanie sond. Niestety ze względu na dość wysoką sztywność sondy niklowej (2 N/m), w porównaniu do sondy krzemowej (0,18 N/m). Nie udało się użyć takiej samej siły normalnej dla obu sond. Tabela 14 przedstawia otrzymane współczynniki tarcia.

Tabela 14. Wyniki badania współczynnika tarcia pierwszą sondą z niklu.

siła normalna [nN] materiał próbki	komercyjna sonda CSC17		własna sonda z niklu	
	14	50	371	1300
miedź	4,50	3,64	4,48	0,95
nikiel	5,03	2,36	4,07	1,08
krzem	2,25	1,70	2,29	0,67

Do kolejnych pomiarów porównawczych tarcia przygotowano parę sond krzemowej i niklowej o porównywalnych parametrach tak, aby możliwe było zadanie takiej samej siły normalnej. Jednocześnie porównane zostaną praktyczne aspekty obu sond. Jako sondę krzemową wybrano NCL (NanoWorld, Szwajcaria), która dedykowana jest do pomiaru w kontakcie przerywanym. Dzięki jej wyższej sztywności łatwiej było wyprodukować dopasowaną sondę niklową. Deklarowana przez producenta sztywność to 48 N/m, a zmierzona przed pomiarami wyniosła 46 N/m. Jako sondę niklową wykorzystano sondę o sztywności 20,88 N/m, której kalibracja została szczegółowo opisana w rozdziale 2.5.

Pod względem użytkowym nie stwierdzono szczególnych różnic pomiędzy sondami. Na sondzie metalowej dzięki większym rozmiarom belki łatwiej było ustawić promień lasera. Jednak moc otrzymywanego sygnału na fotodiodzie nie była jednolita na jej całej powierzchni. Zmieniała się w zakresie 10-19%. Minimum sygnału potrzebne do działania mikroskopu to około 8%. Po ustawieniu plamki w 1/3 długości licząc od podstawy otrzymano moc sygnału 14,9%. Rysunek 45 przedstawia to ustawienie plamki lasera. Tymczasem dla sondy krzemowej było to 20%. Ogólnie dla sond krzemowych ta wartość mieści się w zakresie 15% (dla bardzo małych belek) do 35% (dla belek pokrytych cienką warstwą metalu).



Rysunek 45. Sonda z niklu nad próbką kalibracyjną.

Części rysunku: a) obraz z kamery wbudowanej w AFM, b) wartość sygnału z fotodiody, c) przykładowa pętla tarcia otrzymana tą sondą.

Poza wyznaczeniem sztywności samej sondy do pomiaru tarcia niezbędne jest skalibrowanie całego układu pomiarowego, a także sztywności skrętnej sondy. Wykorzystano procedury opisane w rozdziale 2.5. dla obu sond. Przy pomiarach z sondą niklową „sensitivity” wynosiło 720 nm/V, a LFCC 0,887 mN/V. Dla sondy krzemowej parametry te wyniosły odpowiednio 369 nm/V i 0,061 mN/V. Następnie przeprowadzono pomiary na trzech próbkach – krzemie, miedzi i niklu. Dodatkowo korzystając z sondy krzemowej zmierzono chropowatość powierzchni próbek. Zmierzono parametr R_a na profilu o długości 20 μm . Badania przeprowadzono skanując obszar 20 μm na 1 μm z prędkością ruchu 20 $\mu\text{m/s}$. Zastosowano trzy wartości siły normalnej 10, 20, i 50 μN , a każdy pomiar powtórzono trzykrotnie. Tabela 15 prezentuje wszystkie wyniki tych badań.

Tabela 15. Wyniki badania współczynnika tarcia drugą sondą z niklu.

	próbka	Si	Cu	Ni
	chropowatość R_a [nm]	0,75	11,43	45,76
materiał sondy	obciążenie normalne [μN]	współczynnik tarcia		
Ni	10	$0,215 \pm 0,021$	$0,293 \pm 0,024$	$0,287 \pm 0,024$
Si	10	$0,124 \pm 0,008$	$0,152 \pm 0,026$	$0,176 \pm 0,040$
Ni	20	$0,152 \pm 0,012$	$0,241 \pm 0,014$	$0,235 \pm 0,014$
Si	20	$0,133 \pm 0,008$	$0,125 \pm 0,021$	$0,129 \pm 0,011$
Ni	50	$0,127 \pm 0,014$	$0,219 \pm 0,012$	$0,230 \pm 0,013$
Si	50	$0,193 \pm 0,011$	$0,814 \pm 0,076$	$0,217 \pm 0,054$

Powyższe badania tarcia przeprowadzono głównie w celu sprawdzenia działania sond metalowych. Należy traktować je jako badania wstępne, wskazujące możliwy kierunek rozwoju. Przed ich przeprowadzeniem nie postawiono żadnej tezy badawczej, ani nie przygotowano konkretnego planu badań. Mimo tego otrzymane wyniki pozwalają na krótką analizę. Zacząć należy od wskazania różnic pomiędzy próbkami i sondami. Jako próbki wykorzystano monokrystaliczny wafel krzemowy, wypolerowaną miedzianą płytkę oraz nanokrystaliczny nikiel osadzony na miedzianym podłożu. Niestety wszystkie próbki charakteryzują się inną chropowatością. Podobnie obie sondy znacznie różniły się kształtem ostrza pomiarowego. Producent deklaruje, że sonda NCL posiada promień zaokrąglenia poniżej 8 nm, natomiast metalowa sonda wykorzystana do pomiarów miała promień zaokrąglenia wynoszący około 100 nm. Pozostałe parametry w czasie badań były takie same pomiędzy sondami i pomiarami.

Zauważyć można, że dla obciążeń 10 μN oraz 20 μN sonda krzemowa dla każdego podłoża charakteryzowała się znacznie niższym współczynnikiem tarcia niż dla obciążenia 50 μN . Dla

sondy z niklu zaobserwowano odwrotną zależność – współczynniki tarcia przy obciążeniu 50 μN były niższe. Szczególnie interesujące jest porównanie rezultatów dla par o takich samych materiałach – czyli sonda z niklu na krzemowym podłożu oraz sonda z krzemu na niklowym podłożu. Dla obciążeń 10-20 μN niższy współczynnik otrzymano dla pary z krzemową sondą, a dla obciążenia 50 μN dla pary z krzemowym podłożem. Na podstawie otrzymanych wyników można wyciągnąć wstępny wniosek, że znaczny wpływ na współczynnik tarcia ma powierzchnia kontaktu, która różniła się w wyniku różnego promienia zaokrąglenia sond.

Powyższe wstępne badania można w przyszłości kontynuować w celu określenia wpływu poszczególnych parametrów pary trącej na współczynnik tarcia. W szczególności:

- obciążenia, poprzez wykonanie metalowych sond o szerokim zakresie sztywności,
- powierzchni kontaktu, poprzez wykonanie metalowych sond o zróżnicowanym promieniu zaokrąglenia ostrza dzięki wykorzystaniu różnych wgłębników,
- chropowatości, poprzez wykonanie podłoży o różnej chropowatości,
- materiałów próbek i sond, poprzez wykonanie ich z materiałów innych niż nikiel i krzem.

3. Pomiary tarcia ultra twardych materiałów

Jako jedno z potencjalnych zastosowań opisywanych sond wskazywane były pomiary z dużym obciążeniem. Do takich też pomiarów sondy zostały praktycznie wykorzystane.

Zagadnienia tribologiczne są interesujące z punktu widzenia badań podstawowych. Równie kluczowe są w rzeczywistych urządzeniach, czyli tam gdzie mają bezpośredni wpływ na trwałość i zużycie energii przez maszyny. Dobór odpowiedniej pary trącej jest jednym z trudniejszych zadań przy projektowaniu łożysk. Szczególnie gdy samo łożysko i urządzenie, w którym ma zostać zastosowane jest niestandardowe. Takim niestandardowym rozwiązaniem jest łożysko kulkowe do mikromanipulatora projektowanego w ramach projektu UWIPOM2, które posiadać ma średnicę poniżej 1 mm i elementy toczne o średnicy poniżej 100 μm . Bardzo małe rozmiary wymuszają zastosowanie odmiennych niż w przy tradycyjnych łożyskach procesów w produkcji. W konsekwencji również zastosowane materiały są inne niż w typowych łożyskach. W szczególności wybór kulek o tak małej średnicy jest ograniczony do oferty kilku producentów i kilkunastu materiałów. Wysoką jakość oferuje głównie szkło i ceramika. Kulki metalowe w tej skali często mają gorszą sferyczność i nieregularny kształt.

Dobór materiałów dla tak nietypowego rozwiązania dobrze jest przeprowadzić na podstawie badań wykonanych z parametrami jak najbardziej zbliżonymi do parametrów pracy łożyska. W tym wypadku byłoby to obciążenie normalne przeliczone na jedną kulkę około 10 μN (wariant optymistyczny) lub 1 mN (wariant pesymistyczny). Prędkość ruchu kulek 20 $\mu\text{m/s}$. Parametry te idealnie pasują do możliwości mikroskopii sił atomowych. Osiągnięcie takich samych parametrów innymi urządzeniami byłoby trudne, w szczególności użycie jako przeciwpróbki kulki o średnicy poniżej 100 μm .

Wstępną kwalifikację i dobór materiałów zrealizowano więc przeprowadzając badania z wykorzystaniem AFM. Jako przeciwpróbki przygotowane zostały sondy z kulkami przyklejonymi jako ostrza pomiarowe. Jako badane materiały wybrane zostały super-twarde warstwy, które zapewnić mają dużą trwałość rozwiązania. Zaznaczyć należy, że w tej wstępnej kwalifikacji dokonane zostały pomiary tarcia ślizgowego, a nie tocznego tak jak miałyby to miejsce w docelowym łożysku kulkowym. Badania te zostały przeprowadzone we współpracy z Politechniką Koszalińską, która przekazała część próbek.

3.1. Metodologia badań

Zaplanowano serię badań tribologicznych z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych. Jako próbki wykorzystano super twarde materiały w formie cienkich warstw. Jako przeciwpróbki przygotowano kulki o średnicy 50 μm z różnorodnych materiałów, które przyklejono do sond AFM jako „ostrza” pomiarowe. Mikroskopem używanym w badaniach był FlexAFM firmy Nanosurf (Szwajcaria). Obserwacje mikroskopem optycznym wykonano urządzeniem DSX500 firmy Olympus (Japonia). Pomiary wykonano również skaningowym mikroskopem elektronowym (z ang. scanning electron microscope – SEM) Crossbeam 350

firmy Zeiss (Niemcy) wyposażonym dodatkowo w działo skupionej wiązki jonów (z ang. focused ion beam – FIB) oraz detektor EDX (z ang. Energy-dispersive X-ray spectroscopy – spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii). Wstępna analiza danych przeprowadzana była z wykorzystaniem oprogramowania dołączonego do urządzeń pomiarowych. Do dalszej analiza oraz wizualizacji danych z AFM wykorzystano program otwartoźródłowy Gwyddion [82] oraz program samodzielnie stworzony w środowisku MATLAB (MathWorks).

3.2. Przygotowanie próbek

Badania zaplanowano po konsultacjach z ekspertami w dziedzinie wytwarzania cienkich warstw z super twardych materiałów. Ostatecznie jako próbki wybrano dwa zestawy materiałów. Pierwszy to materiały wytwarzane innowacyjnymi metodami w IPPT PAN: węglik tytanu (TiC), borek wolframu (WB), borek wolframu tytanu (TiWB). Są to materiały charakteryzujące się bardzo wysoką twardością oraz modułem Younga. Jednocześnie dzięki innowacyjnym metodom wytwarzania możliwe jest uzyskanie warstw o bardzo niskiej chropowatości – parametr Ra poniżej 6 nm. Drugi zestaw to warstwy wykonane z węgliku cyrkonu (ZrC) o różnej zawartości węgla. Dzięki temu miały zróżnicowaną mikrostrukturę.

3.2.1. Węglik cyrkonu

Na Politechnice Koszalińskiej wykonane zostały próbki w formie warstw z węgliku cyrkonu (ZrC) w procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD). Podobne warstwy były przedmiotem badań na Politechnice Koszalińskiej już wcześniej [83–85], jednak na potrzeby badań opisanych poniżej zostały przygotowane całkowicie nowe próbki. Wykorzystana została technika reaktywnego napylania magnetronowego w zmiennym polu (z ang. pulsed, reactive magnetron sputtering), z katodą wykonaną z czystego cyrkonu w osnowie gazowej z acetylenu i argonu. Podłożem, na którym wytwarzano próbki były krążki z polerowanej stali nierdzewnej. Jednym z etapów przygotowania podłoża było również napylenie warstwy czystego cyrkonu (Zr) o grubości 0,2 μm , który poprawia przyczepność docelowej warstwy do stali. Napylenie warstwy ZrC przebiegało z następującymi stałymi parametrami: moc promieniowania 500 W, częstotliwość promieniowania 1 kHz z modulowanym sygnałem 100 kHz, napięcie polaryzacji podłoża -10 V, odległość elektrod 90 mm, temperatura podłoża 400°C. Zmienne były dwa parametry. Czas osadzania 17 lub 30 minut, co wpływało na zmianę grubości i chropowatości warstwy. Przepływ acetylenu w komorze – 2,5, 3,5, 6,5 sccm (z ang. standard cubic centimeters per minute – standardowy centymetr sześcienny na minutę), co wpływało na skład chemiczny osadzonej warstwy.

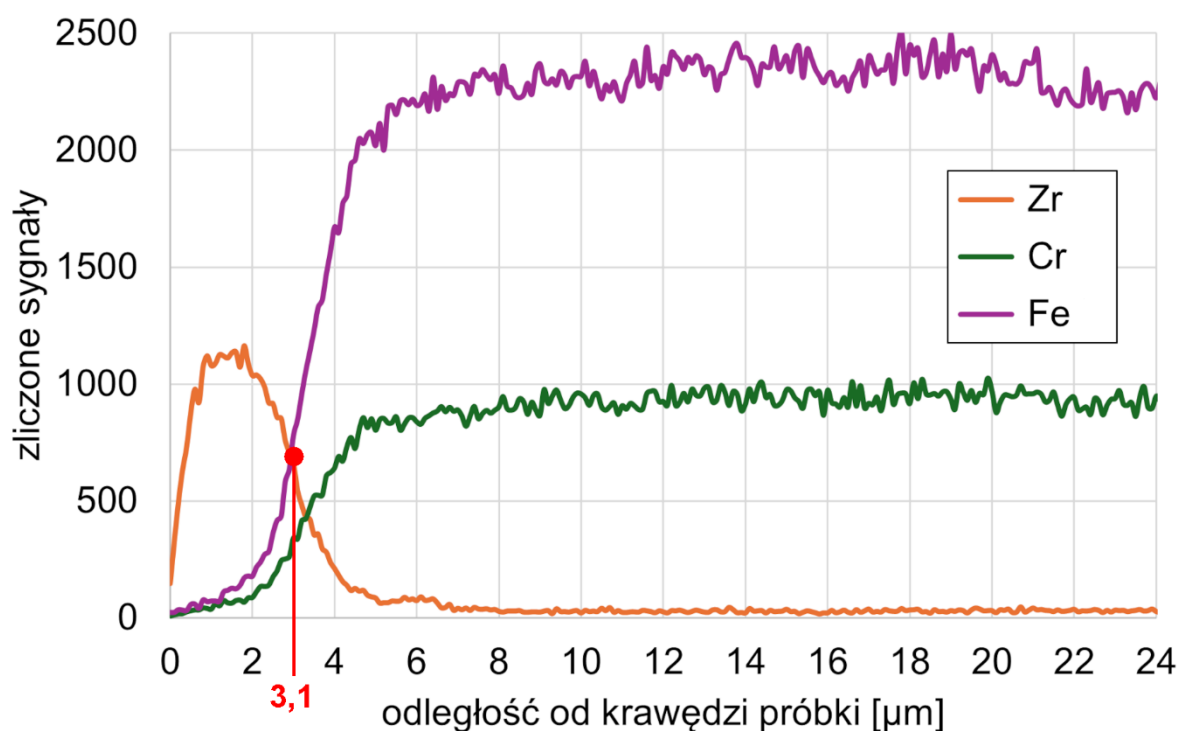
Próbki te zostały też częściowo scharakteryzowane na Politechnice Koszalińskiej. Zmierzona została ich twardość i moduł Younga poprzez indentację, skład chemiczny techniką WDS (z ang. Wavelength-dispersive X-ray Spectroscopy), struktura krystalograficzna poprzez GIXRD (z ang. Grazing Incidence X-ray Diffraction). Tabela 16 przedstawia wyniki pomiarów otrzymane z Politechniki Koszalińskiej.

Tabela 16. Parametry próbek ZrC zmierzone na Politechnice Koszalińskiej.

Nazwa próbki	Przepływ acetyleny [sccm]	Czas osadzania [min]	Twardość [GPa]	Moduł Younga [GPa]	Zawartość węgla [% atomowo]	Rozmiar krystalitów [nm]
L25	2,5	30	12	150	40	$18,4 \pm 1,7$
S25	2,5	17	12	150	40	$18,4 \pm 1,7$
L35	3,5	30	28	320	52	$14,9 \pm 1,1$
S35	3,5	17	28	320	52	$14,9 \pm 1,1$
L65	6,5	30	21	190	74	$3,0 \pm 0,3$
S65	6,5	17	21	190	74	$3,0 \pm 0,3$

Wyniki pomiarów przeprowadzonych przez wytwórców próbek pokazały kilka istotnych różnic między poszczególnymi próbkami. Z punktu widzenia właściwości tribologicznych najciekawsze są wartości twardości oraz modułu Younga. Parametry te bezpośrednio wpływają na właściwości tribologiczne. Wzrost ich wartości w ogólnym przypadku prowadzi do zmniejszenia współczynnika tarcia [86,87]. Dodatkowo należy zwrócić uwagę na zawartość węgla w warstwie oraz rozmiar krystalitów. Duży udział tego pierwiastka w próbkach 2.1 i 2.1b w połączeniu z bardzo małym rozmiarem krystalitów pozwala domniemywać, że warstwa ta jest zbliżona swoją strukturą i właściwościami do amorficznej warstwy diamentopodobnej (diamond-like carbon - DLC)

Próbki te zostały poddane dalszej analizie już w IPPT PAN. Zmierzona została ich grubość na podstawie analizy składu chemicznego przekroju próbki. Próbki zostały nacięte skupioną wiązką jonów, tak aby widoczny był przekrój przez ich grubość. Następnie wykonano liniowy pomiar EDX, dzięki czemu precyzyjnie można było określić skład chemiczny w przekroju, co z kolei pozwoliło znaleźć granicę między stalowym podłożem, a warstwą zawierającą cyrkon. Granica ta nie była widoczna w czasie zwykłej obserwacji SEM. Rysunek 46. przedstawia wykres uzyskany w ten sposób dla próbki L25. Punkt przecięcia linii oznaczających zawartość cyrkonu i żelaza wyznacza granicę pomiędzy nałożoną warstwą a podłożem. Wyznaczona w ten sposób grubość to suma grubości warstwy ZrC oraz czystego cyrkonu nałożonego w celu wzmocnienia przyczepności docelowej warstwy. Ta warstwa pośrednia posiada powtarzalną grubość $0,2 \mu\text{m}$.



Rysunek 46. Przykładowy wykres z pomiaru grubości warstwy.

Chropowatość warstw została zmierzona w przy użyciu AFM. Zobrazowano topografię powierzchni w trybie kontaktowym przy wykorzystaniu ostro zakończonej sondy CSC 17/Al (MikroMasch, Bułgaria) na obszarze 20x2 μm z rozdzielczością 2000x20 pikseli. Następnie w oprogramowaniu Gwyddion wyznaczono parametr R_a , wykorzystując domyślne parametry (brak wygładzania). Tabela 17. zawiera wartości parametrów zmierzonych w IPPT.

Tabela 17. Parametry próbek ZrC zmierzone w IPPT PAN.

Nazwa próbki	Grubość warstwy zawierającej Zr [μm]	Grubość warstwy ZrC [μm]	Chropowatość R_a [nm]
L25	$3,5 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$	$9,7 \pm 0,6$
S25	$1,5 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,3$
L35	$5,0 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$	$20,6 \pm 0,8$
S35	$1,5 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,4$
L65	$5,0 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$	$17,5 \pm 0,8$
S65	$2,7 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,3$

Zarówno grubość warstwy, jak i jej chropowatość zmienia się wraz z czasem osadzania, jednak nie jest to prosta zależność.

3.2.2. Supertwarde warstwy na bazie tytanu i boru

Druga zbadana seria próbek wyprodukowana została w IPPT PAN i w jej skład wchodziły 3 różne materiały. Pierwszym był znany z literatury [88] węglik tytanu (TiC), drugim borek wolframu (WB), którego sposób osadzania opracowany został w IPPT PAN [89,90], a trzecim borek wolframu tytanu (TiWB) również opracowany w IPPT PAN [91]. Tarcze wykorzystane osadzania powyższych warstw zostały zakupione w firmie Kurt J. Lesker (Niemcy). Próbki te wytwarzane były metodą napyłania magnetronowego w zmiennym polu o wysokiej częstotliwości. Tabela 18. zawiera wszystkie parametry wytwarzania. Liczby w indeksach dolnych w nazwach borków oznaczają względną zawartość danego pierwiastka (molowo) w strukturze tarczy użytej do wytwarzania.

Tabela 18. Parametry wytwarzania supertwardych warstw.

materiał	TiC	Ti _{0,16} W _{0,84} B _{4,5}	WB _{2,5}
moc magnetronu	60 W, RF	50 W, RF	50 W, RF
czas	45 min	45 min	45 min
ciśnienie	0,4 Pa	0,9Pa	0,9 Pa
przepływ argonu	19 ml/min	19 ml/min	19 ml/min
podłoże	SW7M	SW7M	SW7M
temperatura podłoża	25°C	520°C	520°C
odległość tarcza-podłoże	50 mm	50 mm	50 mm

Po wytwarzaniu próbki zostały przebadane pod kątem właściwości mechanicznych. Grubość warstwy oraz chropowatość zostały zmierzone takimi samymi metodami jak opisane w podrozdziale 3.2.1. Twardość oraz moduł Younga zmierzono za pomocą nanotwardościomierza oprzyrządowanego firmy CSM Instruments (obecnie Anton Paar, Szwajcaria). Parametry te zostały wyznaczone metodą Olivera-Pharra [92], która pozwala na wyznaczenie rzeczonych parametrów tylko na podstawie przebiegu krzywej siła-przemieszczenie, bez konieczności dokładnego pomiaru odcisku po indentacji. Tabela 19. przedstawia wyniki tych pomiarów.

Tabela 19. Parametry próbek supertwardych materiałów zmierzone w IPPT PAN.

Materiał	Grubość warstwy [μm]	Chropowatość Ra [nm]	Twardość [GPa]	Moduł Younga [GPa]
TiC	0,7	2,2	11,0	187
Ti _{0,16} W _{0,84} B _{4,5}	0,4	5,6	18,1	217
WB _{2,5}	0,4	2,2	23,4	263

Grubość warstw w tym przypadku była dużo niższa niż próbek ZrC pomimo dłuższego czasu osadzania. Wynika to wyłącznie z zastosowania innego układu do nakładania warstw, w szczególności z mniejszej mocy napyłania. Grubość tych warstw wciąż jest wystarczająca do wykonania pomiarów tarcia. Chropowatość niższa niż w przypadku warstw cyrkonowych może wiązać się z niższą grubością warstw. Wciąż jest to wartość w tym samym rzędzie wielkości co dla cieńszych warstw cyrkonowych. Pozostałe parametry są bardzo zbliżone do tych w próbkach ZrC. Twardość zawiera się w przedziale 11-24 GPa, a moduł sprężystości w przedziale 180-270 GPa, w przypadku ZrC było to odpowiednio 12-28 GPa i 150-320 GPa. Pozwala to sądzić, że ewentualne różnice w wartościach współczynnika tarcia będą wynikały z innych właściwości materiałów.

3.3. Przygotowanie sond

Sondy do pomiarów tarcia wykonane zostały na bazie sond metalowych, które zostały dokładnie opisane w rozdziale 2. Sondy te doskonale nadają się do ich dalszego modyfikowania, ponieważ charakteryzują się dużą wytrzymałością i rozmiarami. Belki porównywalnych, klasycznych sond z krzemu byłyby wielokrotnie mniejsze i jednocześnie kruche. Sondy metalowe pozwalają na szybsze przemieszczanie i pozostawiają większy margines bezpieczeństwa – uderzenie w podłoże najczęściej zakończy się sprężystym lub plastycznym ugięciem belki, a nie jej złamaniem. Dzięki temu cała procedura może zostać wykonana przy wykorzystaniu mikroskopu sił atomowych bez żadnych dodatkowych manipulatorów, jak ma to często miejsce w przypadku sond krzemowych [93].

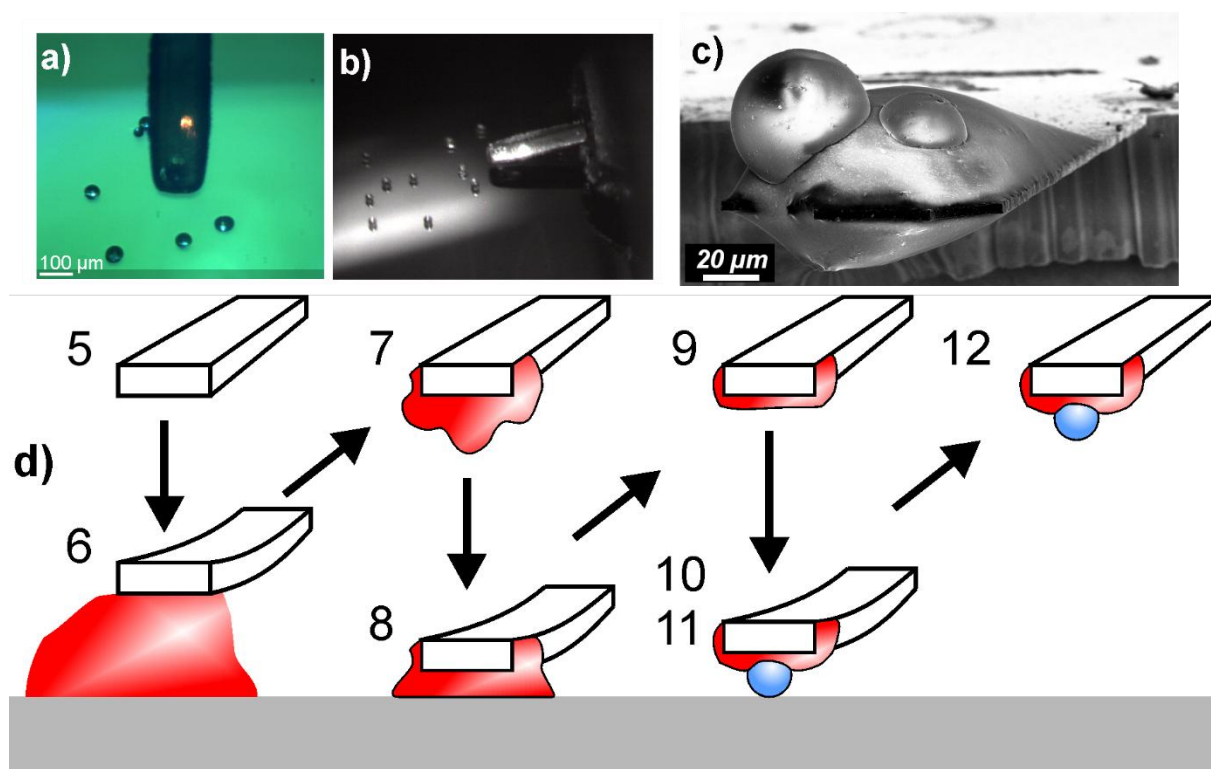
Kulki do zastosowania jako końcówka pomiarowa zakupiono w firmie Cospheric LLC (Stany Zjednoczone). Wybrano następujące materiały: szkło sodowe (soda lime glass), szkło borokrzemowe (borosilicate glass), tytanian baru (barium titanite), tytan (titanium), cyrkon (dwutlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru - yttrium stabilized zirconia). Materiały te reprezentują różne kategorie materiałów, w kolejności: szkło, szkło, ceramika, metal, ceramika. Jako klej wykorzystana została dwuskładnikowa epoksydowa żywica chemoutwardzalna o krótkim czasie wiązania (Poxipol). Wykonano dwie serie metalowych sond znacznie różniących się sztywnością. Pierwsza seria miała zaprojektowane belki pomiarowe o wymiarach 450x140x4 μm (długość x szerokość x grubość), które teoretycznie powinny przełożyć się na sztywność około 5 N/m. Druga seria miała być dużo sztywniejsza, o zaprojektowanych wymiarach 450x140x30 μm , które powinny przełożyć się na sztywność około 2000 N/m. Do obu serii sond przyklejono taki sam zestaw kulek. Kalibracja sztywności normalnej, jak i skrętnej sond została przeprowadzona już po przyklejeniu kulek.

Procedura przyklejenia kulek do sond przebiegała w następujący sposób:

- 1) zamocowanie sondy w uchwycie w AFM;
- 2) naniesienie niewielkiej liczby kulek na warstwę PDMS o wysokiej adhezji;
- 3) nałożenie niewielkiej ilości kleju obok kulek;
- 4) umieszczenie kulek i kleju pod AFM;

- 5) przemieszczenie sondy nad kroplę kleju;
- 6) obniżenie sondy i jej zanurzenie w kleju;
- 7) podniesienie sondy i przemieszczenie jej nad podłoże;
- 8) obniżenie sondy aż do kontaktu z podłożem w celu usunięcia nadmiaru kleju z belki;
- 9) podniesienie sondy i przemieszczenie jej nad kulkę;
- 10) obniżenie sondy do kontaktu z kulką tak mocno, aby widoczne było sprężyste odkształcenie sondy;
- 11) pozostawienie sondy i kulki w kontakcie przez około 5 minut;
- 12) podniesienie sondy wraz z kulką i pozostawienie ich przez następne 10 minut do całkowitego utwardzenia kleju.

Rysunek 47 w częściach a) i b) zawiera widoki z kamer wbudowanych w AFM, które przedstawiają procedurę w czasie kroku 9. Rysunek 47 w części d) przedstawia schematycznie kroki od 5 do 12. Dzięki zastosowaniu sond metalowych o dużych wymiarach belek pomiarowych cała procedura przebiegała bez komplikacji. Nawet mocne dociśnięcie belki do kleju lub kulki powodowało jedynie widoczne odkształcenie sprężyste. Duża sztywność sond pozwalała na zanurzenie znacznej części belki w kleju i bezproblemowe pobranie kropli kleju. Duża lepkość stosowanej żywicy sprawiała, że nie rozplýwała się ona po powierzchni belki i kulki. Klej pozostawał w miejscach, na których został dociśnięty do belki.



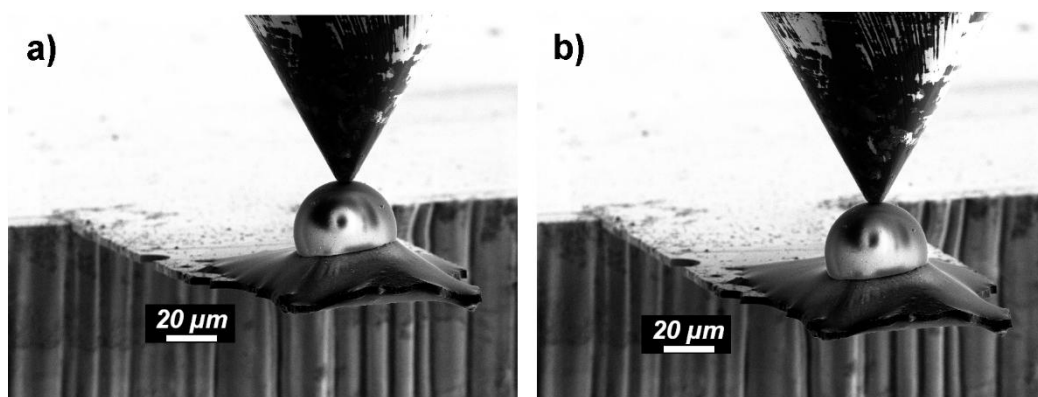
Rysunek 47. Procedura klejenia kulek do sond.

Części rysunku: a) i b) widok z kamery w mikroskopie sił atomowych, c) zdjęcie SEM z sondy otoczonej klejem, d) schematyczne przedstawienie procedury.

Części a) i b) pochodzą z publikacji [75].

Dzięki dużej długości belki nawet umieszczenie jej zbyt głęboko w kleju nie pozbawiało jej możliwości pomiaru. Rysunek 47 w części c) przedstawia belkę, na której klej znajduje się po obu stronach. Belka wciąż posiadała wystarczająco dużo czystej powierzchni aby swobodnie umieścić na niej promień lasera w AFM.

Do kalibracji sztywności sond nie skorzystano z tradycyjnie stosowanych metod kalibracji na podstawie częstotliwości rezonansowych i wymiarów belki [94,95], ponieważ nie było to możliwe. Sama kulka przyklejona na końcu belki znacznie zmienia częstotliwość rezonansową belki, a dodatkowo zarówno na tę częstotliwość, jak i na samą sztywność belki wpływa klej na jej powierzchni. Wpływ tych czynników byłby bardzo trudny, albo wręcz niemożliwy do określenia. Skorzystano więc z bezpośredniej metody wyznaczenia sztywności za pomocą nanotwardościomierza – opisaną w rozdziale 2.5. Kalibrację sztywności normalnej wykonano twardościomierzem Alemnis (Alemnis, Szwajcaria) wewnątrz mikroskopu elektronowego. Jako tip indentera zamontowano wgłębnik stożkowy zakończony płaską powierzchnią od firmy Synton MDP (Szwajcaria). Indenter ten wyposażony jest w sterowanie przemieszczeniem z zamkniętą pętlą sprzężenia zwrotnego, dzięki czemu doskonale nadaje się do zadawania przemieszczeń. Użycie go wewnątrz komory SEM pozwoliło na precyzyjne spozycjonowanie wgłębnika na kulce przyklejonej do sondy, a dodatkowo ustabilizowało warunki pomiaru takie jak temperatura otoczenia. Rysunek 48 ukazuje przykład kalibracji.



Rysunek 48. Przykład kalibracji sondy z kulką, zdjęcia z SEM.

Części rysunku: a) kulka w kontakcie z sondą lecz brak przemieszczenia, b) kulka przemieszczona o 10 μm.

Dla każdej sondy wykonywano serię kilkunastu pomiarów w powyżej opisany sposób. Dokonywano przesunięcia kolejno o 1, 2, 5, 10 mikrometrów. Każdy z tych pomiarów powtarzano 3 razy. Kalibracja potwierdziła liniowe zachowanie belek w tym zakresie przemieszczeń. Tabela 20 przedstawia wyniki kalibracji sond.

Tabela 20. Wyniki wyznaczenia sztywności sond z kulkami do pomiarów tarcia.

Materiał kulki / Sztywność	Szkło sodowe	Szkło borokrzemowe	Tytanian baru	Tytan	Cyrkonია
Seria o niskiej sztywności sztywność normalna [N/m]	$7,0 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,4$	$7,0 \pm 0,4$	$7,5 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,1$
Seria o wysokiej sztywności sztywność normalna [N/m]	2846 ± 66	4444 ± 270	3659 ± 287	852 ± 44	751 ± 103

Następnie zgodnie z opisem w rozdziale 2.5.2. wyznaczono parametr „sensitivity”. Tabela 21 zawiera otrzymane wyniki dla obu serii sond.

Tabela 21. Wyniki wyznaczenia parametru „sensitivity” dla sond z kulkami do pomiarów tarcia.

Materiał kulki / sensitivity	Szkło sodowe	Szkło borokrzemowe	Tytanian baru	Tytan	Cyrkonია
Seria o niskiej sztywności sensitivity [nm/V]	390 ± 4	415 ± 4	347 ± 4	240 ± 2	300 ± 3
Seria o wysokiej sztywności sensitivity [nm/V]	1091 ± 11	404 ± 4	1010 ± 10	670 ± 7	705 ± 7

Na koniec zgodnie z opisem w rozdziale 2.5.3. przeprowadzono wyznaczenie stałej siły bocznej dla układu pomiarowego. Tabela 22 przedstawia otrzymane wartości parametru LFCC.

Tabela 22. Wyniki wyznaczenia parametru LFCC dla sond z kulkami do pomiarów tarcia.

Materiał kulki / LFCC	Szkło sodowe	Szkło borokrzemowe	Tytanian baru	Tytan	Cyrkonია
Seria o niskiej sztywności sztywność normalna [μ N/V]	$55,84 \pm 5,01$	$50,48 \pm 7,37$	$30,88 \pm 2,30$	$26,82 \pm 1,10$	$61,61 \pm 3,93$
Seria o wysokiej sztywności sztywność normalna [μ N/V]	$54031,23 \pm 50,12$	$15111,80 \pm 17,07$	$76124,67 \pm 69,50$	$14341,31 \pm 15,77$	$37025,96 \pm 21,37$

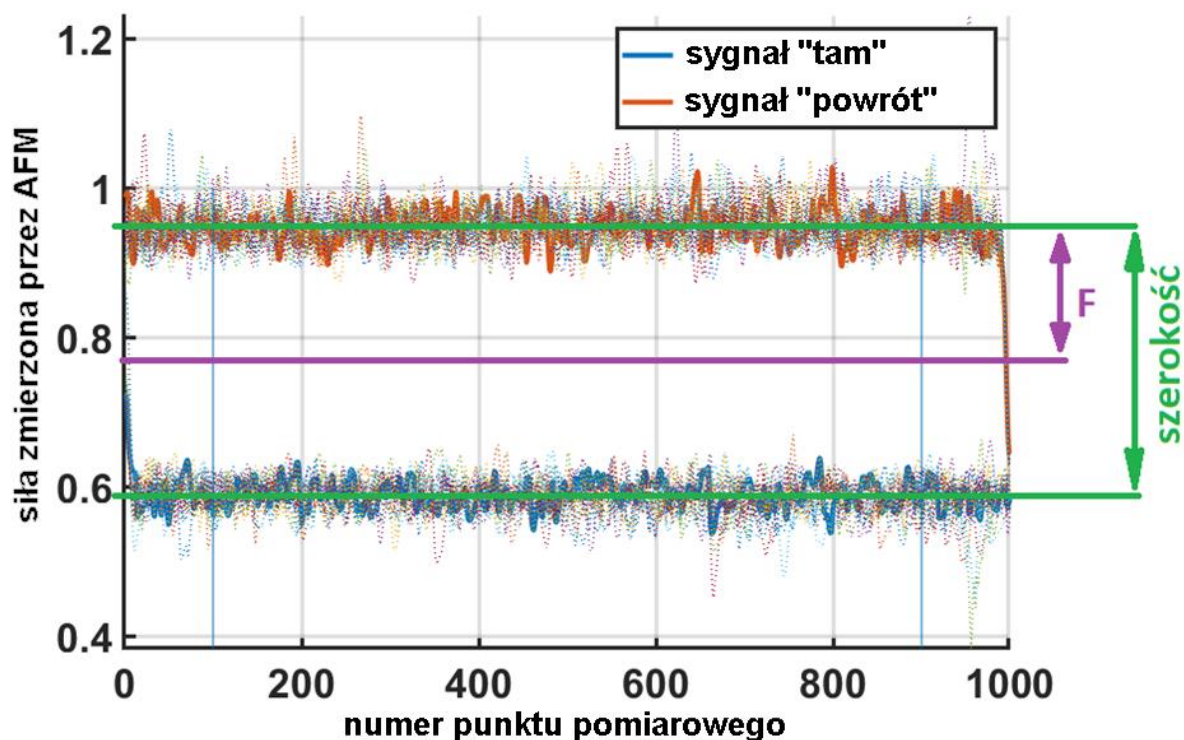
3.4. Pomiary tarcia i wyniki

Pomiary tarcia wykonywano mikroskopem FlexAFM w trybie pomiaru siły tarcia (nazywanym w oprogramowaniu mikroskopu Lateral Force Mode). Każda z wykorzystanych sond kalibrowana była bezpośrednio przed całą serią pomiarów, a wszystkie pomiary daną sondą wykonywane były za jednym razem. Ograniczano w ten sposób zmianę parametrów

układu pomiarowego, na przykład spowodowane zmianą temperatury mikroskopu. Skanowany obszar miał rozmiar $20 \times 2 \mu\text{m}$, a rozdzielczość skanu wynosiła 1000×20 pikseli (innymi słowy, 20 linii pomiarowych po 1000 pikseli). Prędkość skanowania wynosiła $20 \mu\text{m/s}$. Dla każdej pary sonda-próbka wykonywano 3 pomiary, każdy z nich w innym miejscu na powierzchni próbki.

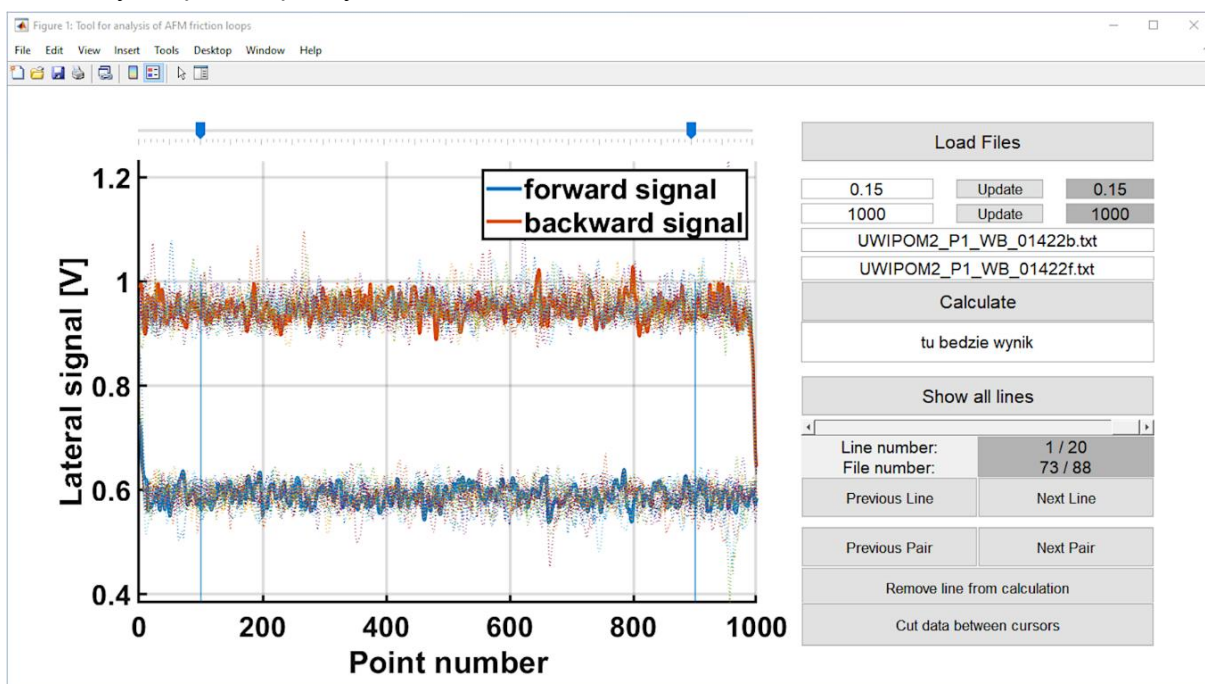
Pętla tarcia składa się z dwóch „linii” (realnie są to dwa zestawy punktów, jednak założyć należy ciągłość między nimi), jednej przy pomiarze „tam” i drugiej przy pomiarze „powrót”, oraz dodatkowo obszarów łączących te linie ze sobą. Wynika to ze stałej wartości siły tarcia przy jednostajnym ruchu sondy. Przy czym ruch w jedną stronę daje wartość dodatnią, a ruch w drugą stronę wartość ujemną. Co do zasady wartości te powinny być takie same, a jedynie z innym znakiem, ponieważ wartość siły tarcia nie zależy od kierunku ruchu i zmienia się tylko kierunek skręcenia belki. Obszary łączące linie na końcach obszaru pomiarowego wynikają z tego, że sonda zatrzymuje się, a następnie musi przezwyciężyć tarcie statyczne zmieniając kierunek ruchu. Jako obszary o nieliniowym przebiegu nie powinny być brane pod uwagę do analizy danych. W praktycznie otrzymywanych pętlach tarcia bardzo często pojawiają się dodatkowe zniekształcenia sygnału. Odstające punkty, nieregularności na liniach tarcia powodowane przez chropowatość i zanieczyszczenia. Drugim powszechnym zniekształceniem sygnału jest przesunięcie poziomu „zero”. Może wynikać z wielu różnych czynników, które nie wpływają na wartość tarcia. Jest to na przykład krzywe umieszczenie sondy w uchwycie AFM lub krzywizna górnej powierzchni belki, oba te problemy sprawiają że laser odbijając się od sondy nie zostanie skierowany dokładnie na środek fotodiody czterosekcyjnej.

Otrzymanie wartości siły tarcia z pętli tarcia uzyskanej z danych z pomiaru AFM przebiegało w następujących etapach. Pierwszym krokiem jest ręczne odrzucenie linii obarczonych błędem, a także skrajnych odcinków pętli. Drugim krokiem jest wyznaczenie dwóch linii będących uśrednieniem wartości sygnału na odcinkach „tam” i „powrót”. Trzecim krokiem jest znalezienie linii będącej poziomem „zero”, a więc średniej z obu kierunków tarcia. Wartość siły tarcia dana jest jako połowa szerokości pętli tarcia, a więc wartość bezwzględna z różnicy między poziomem „zero”, a wartością otrzymaną w jednym z kierunków. Rysunek 49. Pokazuje przykładową pętlę tarcia z zaznaczonymi opisanymi parametrami. Na tym rysunku pogrubiona linia jest tą aktualnie modyfikowaną w programie, wszystkie pozostałe linie zawarte w pliku pokazane są jako cienkie i kropkowane linie dla łatwego podglądu. Ułatwia to znalezienie linii z błędami grubymi.



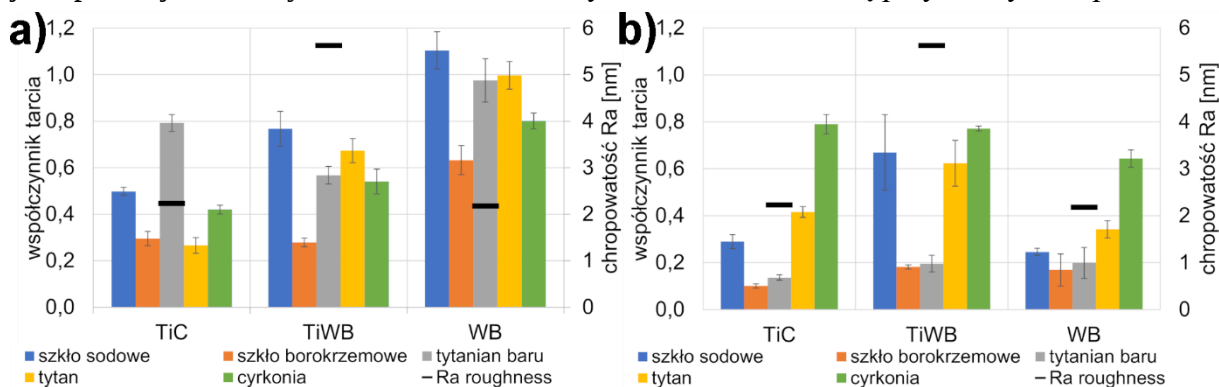
Rysunek 49. Pętla tarcia z zaznaczonymi kluczowymi parametrami.

Analizę wyników przeprowadzono z wykorzystaniem autorskiego programu stworzonego w środowisku MATLAB. Rysunek 50 przedstawia jego graficzny interfejs użytkownika. Program ten od strony interfejsu graficznego pozwala na usuwanie pętli obciążonych dużym błędem (na przykład jednostronna zmiana na pętli tarcia spowodowana zanieczyszczeniem próbki), usunięcie z analizowanych danych skrajnych punktów pętli (czyli tarcia statycznego), a także na ogólny podgląd wszystkich danych. Przede wszystkim zaś program ten automatyzuje matematyczną analizę danych.



Rysunek 50. Okno programu do analizy pętli tarcia.

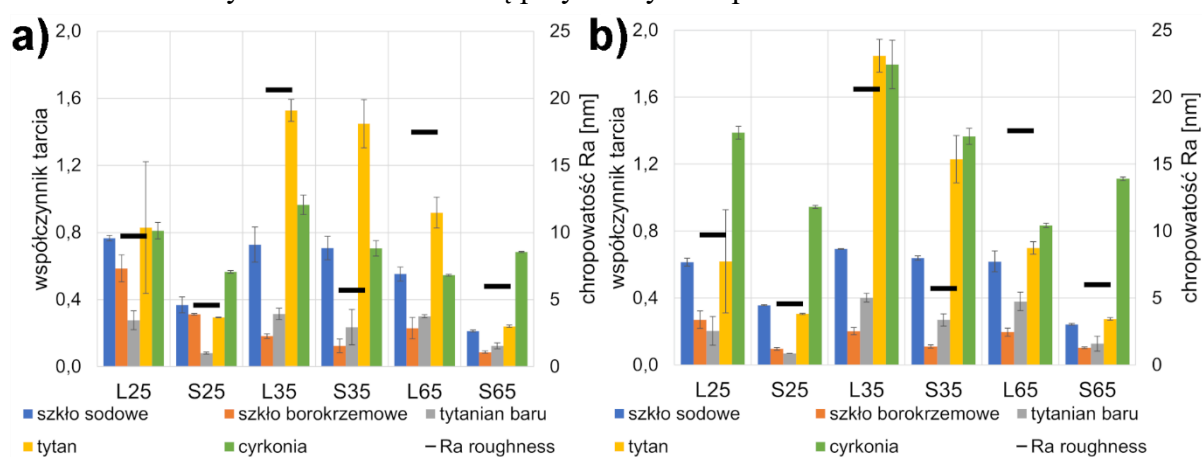
Do pomiarów na cienkich warstwach supertwardych materiałów (TiC, TiWB, WB) wykorzystano obie serie sond (o niskiej i wysokiej sztywności). Rysunek 51 przedstawia wyniki przy czym wykres w części a) przedstawia wyniki tarcia z obciążeniem normalnym 10 μN , a część b) przedstawia wyniki tarcia z obciążeniem normalnym 1 mN. Dodatkowo na wykresach zamieszczono również chropowatość poszczególnych warstw w formie pojedynczych punktów, a wartości zamieszczono na pomocniczej osi. Niepewności pomiarów jako podwojone odchylenie standardowe z wyników zaznaczone są przy każdym słupku.



Rysunek 51. Wyniki pomiarów współczynnika tarcia dla materiałów supertwardych.

Części rysunku: a) obciążenie normalne 10 μN ; b) obciążenie normalne 1 mN.

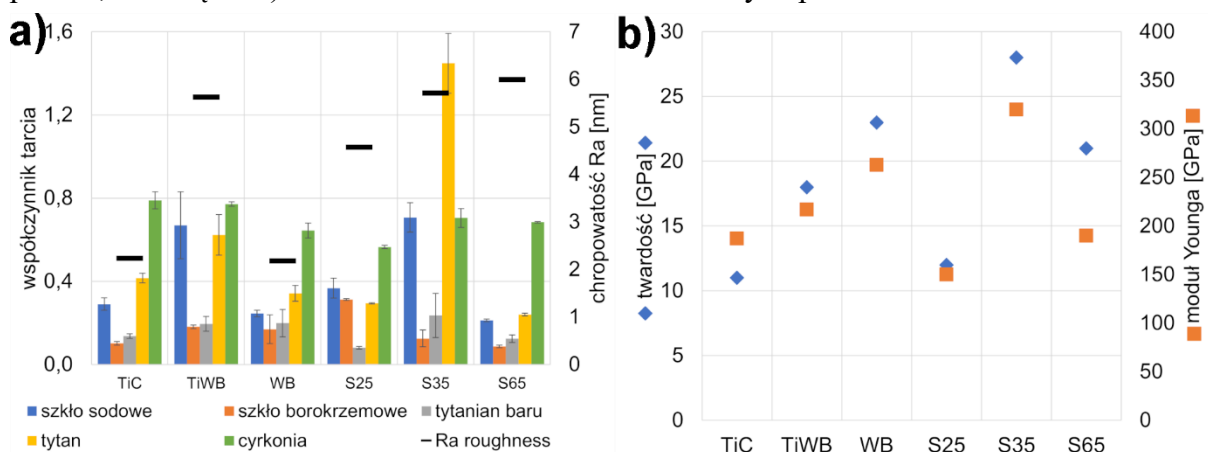
Pomiary na warstwach ZrC wykonano wykorzystując jedynie sondy o wysokiej sztywności, ponieważ niższe obciążenie dało wyższe wartości współczynnika tarcia w pierwszych eksperymentach, a w planowanym zastosowaniu warstwy będą pracowały przy obciążeniach około 1 mN. Rysunek 52 przedstawia te wyniki, przy czym wykres w części a) przedstawia wyniki tarcia z obciążeniem normalnym 1 mN, a część b) przedstawia wyniki tarcia z obciążeniem normalnym 2 mN. Dodatkowo na wykresach zamieszczono również chropowatość poszczególnych warstw w formie pojedynczych punktów, których wartości zamieszczono na pomocniczej osi. Niepewności pomiarów jako podwojone odchylenie standardowe z wyników zaznaczone są przy każdym słupku.



Rysunek 52. Wyniki pomiarów współczynnika tarcia dla ZrC.

Części rysunku: a) obciążenie normalne 1 mN; b) obciążenie normalne 2 mN.

Rysunek 53 przedstawia w części a) wyniki pomiarów z obciążeniem 1mN z obu serii próbek, a w części b) zebrane właściwości mechaniczne tych próbek.



Rysunek 53. Wyniki pomiarów współczynnika tarcia dla obciążenia 1 mN.

Części rysunku: a) współczynniki tarcia dla wszystkich rodzajów próbek, b) wykres właściwości mechanicznych badanych próbek.

3.5. Dyskusja

Wyniki przedstawione w poprzednim podrozdziale dają szerokie możliwości analizy i interpretacji danych. Mnogość materiałów próbek i przeciwpróbek pozwala porównać je pod różnymi względami. Jednocześnie zastosowanie dokładnie tego samego układu pomiarowego oraz parametrów tarcia takich jak obciążenie i szybkość ruchu wyklucza z badania problematyczne zmienne. Ułatwia to analizę oraz pozwala sądzić, że wszystkie różnice w wartości współczynnika tarcia wynikają jedynie z właściwości trących o siebie materiałów.

Warstwy wykonane z materiałów supertwardych są dość szeroko badane pod kątem ich struktury oraz właściwości mechanicznych, a przede wszystkim twardości. Pomiaru tribologiczne wykonywane są rzadziej, a przede wszystkim pod kątem odporności na zużycie, adhezji do podłoża. Jednak największą trudność względem analizy badań opisanych w literaturze stanowi wielka różnorodność materiałów wytwarzanych przez naukowców. Każdy zespół zajmujący się takimi materiałami poszukując warstw o jak najlepszych parametrach zmienia sposób wytwarzania i skład warstwy, co prowadzi do zmian w wewnętrznej strukturze materiału. Sprawia to, że bezpośrednie porównanie wyników uzyskanych w ramach rozprawy z tymi opisanymi w literaturze jest bardzo trudne, a wręcz niemożliwe. Materiały opracowanych w IPPT PAN zostały przez ich twórców wstępnie przebadane pod kątem tarcia i odporności na zużycie. Borek wolframu tytanu ($Ti_{0,16}W_{0,84}B_{4,5}$) w publikacji opisującej jego opracowanie [91] przebadany został za pomocą klasycznego tribometru – z obciążeniem normalnym od 0,3 N do 0,5 N i przeciwpróbką będącą kulką o średnicy 6 mm wykonaną z Al_2O_3 . Otrzymany współczynnik tarcia zawierał się w przedziale od 0,15 do 0,3. Podobne badania wykonane zostały na warstwach z borku wolframu ($WB_{2,5}$), również z wykorzystaniem typowego tribometru [90]. Otrzymany współczynnik tarcia mieścił

się w zakresie od 0,2 do 0,3, dla przeciwpróbki wykonanej z kulki o średnicy 6 mm z Al_2O_3 przy obciążeniu normalnym wynoszącym 0,39 N.

Węglik tytanu (TiC) jest powszechnie wytwarzanym i badanym materiałem znanym od wielu lat, stąd też w literaturze jest większa różnorodność jego badań pod kątem współczynnika tarcia. Badania za pomocą tradycyjnego tribometru za pomocą stalowej kulki o średnicy 6 mm pod obciążeniem 5 N dały współczynnik tarcia w zakresie 0,2 – 0,3 [96]. Badania za pomocą tradycyjnego tribometru za pomocą kulki z Al_2O_3 o średnicy 3,2 mm pod obciążeniem z zakresu od 0,25 N do 5 N dały współczynnik tarcia w zakresie 0,19 – 0,22 [97]. Badania w nanoskali wykonane za pomocą AFM korzystając z typowej krzemowej przeciwpróbki z obciążeniem od 2 nN do 50 nN dały współczynnik tarcia równy 0,29. Zauważyć można że we wszystkich cytowanych badaniach otrzymany współczynnik miał zbliżoną wartość, pomimo dużych różnic w warunkach pomiaru. Wartości współczynnika tarcia w badaniach opisanych w rozprawie mieszczą się w zakresie od 0,1, aż do 1,2. Pokazuje to jak duży wpływ na współczynnik tarcia mają materiały w parze trącej oraz obciążenie w czasie pomiaru.

Wyniki badań materiałów supertwardych na bazie tytanu i boru ukazują kilka trendów. Przede wszystkim wpływ chropowatości próbki jest pomijalny. Jest to szczególnie widoczne przy porównaniu próbek TiC oraz WB, które mając taką samą chropowatość znacznie różnią się zmierzonym współczynnikiem tarcia. W przypadku tych warstw badania obejmują aż 15 par materiałów. Pewne rezultaty są spójne dla danego materiału podłoża. Na przykład najniższymi współczynnikami tarcia charakteryzowały się pary trące z TiC. Za to biorąc pod uwagę materiał przeciwpróbki to najniższe współczynniki tarcia uzyskano dla szkła borokrzemowego. Różnica wyników między niskim i wysokim obciążeniem jest nieoczywista. Dla niektórych par trących współczynnik tarcia nie zmienił się w znaczący sposób – TiC-cyrkonia, TiWB-szkło sodowe, TiWB-tytan. Dla większości par współczynnik tarcia znacznie zmniejszył się wraz ze wzrostem obciążenia. Jednak są też wyjątki, dla których współczynnik uległ powiększeniu – TiC-tytan i TiWB-cyrkonia. Otrzymane rezultaty pokazują znaczenie oraz zasadność badania interakcji materiałów przy różnych parametrach pracy, co jest szczególnie istotne podczas dobierania materiałów do rzeczywistego zastosowania w maszynach.

Podsumowując powyższe wyniki wskazać można najlepsze (czyli o najniższym współczynniku tarcia) pary trące. Ogólnie najniższy współczynnik tarcia przy obciążeniu 10 μN otrzymano dla pary TiC-tytan (0,27), a następnie dla par TiWB-szkło borokrzemowe (0,28) oraz TiC-szkło borokrzemowe (0,29). Przy obciążeniu 1 mN najniższe współczynniki tarcia otrzymano dla pary TiC-szkło borokrzemowe (0,10). Patrząc na poszczególne materiały warstw to najniższy średni współczynnik tarcia biorąc pod uwagę wszystkie materiały przeciwpróbek otrzymano dla TiC. Patrząc na poszczególne materiały kulek to najniższy średni współczynnik tarcia biorąc pod uwagę wszystkie materiały warstw otrzymano dla szkła borokrzemowego.

Powłoki cyrkonowe są dość szeroko opisane w literaturze, jednak pomiary współczynnika tarcia wykonywane są głównie w makroskali wykorzystując tradycyjny tribometr. Takie badania przeprowadzali na przykład Gilewicz [85] jako przeciwpróbkę wykorzystując tlenek aluminium w formie kulki o średnicy 10 mm, a zmierzony współczynnik tarcia zawierał się w zakresie 0,1-0,25 przy obciążeniu normalnym 5 N. Bardzo podobne wartości współczynnika tarcia w zakresie 0,1-0,15 otrzymał Meng [98], przy czym w jego badaniach przeciwpróbką była 6 milimetrowa kulka z azotku krzemu i zastosował obciążenie normalne 2 N. Dla porównania Craciun [99] również korzystając z kulki z azotku krzemu przy obciążeniu normalnym 1 N uzyskał wynik 0,4. W każdej z cytowanych publikacji prędkość tarcia była inna – odpowiednio 200, 50 i 1 mm/s. Zaś wyniki uzyskane w badaniach opisanych w niniejszej pracy zawierają się w zakresie 0,1-1,9, przy czym dotyczy to 30 par trących i obciążenia rzędu 1 mN, a prędkość tarcia wynosiła 20 $\mu\text{m/s}$ (20000 mm/s).

Przeprowadzając analizę wyników otrzymanych dla warstw cyrkonowych wyciągnąć można kilka wniosków. Przede wszystkim zauważyć należy, że względne wartości współczynników tarcia dla obciążenia 1 mN dla różnych par trących są powtarzalne. Na przykład pary ze szkłem sodowym i cyrkonią miały wyższy współczynnik niż pary ze szkłem borokrzemowym i tytanianem baru. Zwiększenie siły normalnej w czasie tarcia miało zróżnicowany wpływ na wyniki. Dla większości par trących współczynnik tarcia zmienił się nieznacznie. Jednak dla wszystkich par z cyrkonią współczynnik wzrósł znacząco, mimo niewielkiej zmiany obciążenia, zachowanej w tym samym rzędzie wielkości – z 1 mN do 2 mN. Jednak już tak stosunkowo niewielka zmiana znacznie wpłynęła na interakcję z tym materiałem.

Przeprowadzając analizę wpływu chropowatości można stwierdzić dwie zależności. Wszystkie próbki charakteryzowały się stosunkowo niewielką chropowatością biorąc pod uwagę wartości bezwzględne. Największa różnica była dla próbek (L/S)35 i wyniosła 6 do 21 nm. Jednak biorąc pod uwagę niewielki rozmiar przeciwpróbki nawet taka różnica mogła być istotna. Porównanie próbek posiadających taką samą strukturę chemiczną i fizyczną, acz różniących się chropowatością pozwala na wyodrębnienie wpływu tego parametru. Dla każdej takiej pary mniejsza-wyższa chropowatość wyraźnie wyższy współczynnik tarcia zmierzono dla bardziej chropowatej próbki. Oznacza to, że pomimo niewielkiej bezwzględnej wartości chropowatości jej wpływ jest istotny w tej skali pomiarów. Zależność taka jest potwierdzona również w literaturze w badaniach zarówno w nano- i mikro-skali [100,101]. Jednocześnie należy zaznaczyć, że wpływ ten nie jest kluczowy dla wyników. Próbki o takiej samej niskiej chropowatości (S25, S35, S65) dały zdecydowanie odmienne wyniki. Różniące się nie tylko bezwzględnymi wartościami współczynnika tarcia, ale również względnymi proporcjami względem różnych przeciwpróbek.

Analizie można również poddać wpływ właściwości mechanicznych materiałów, czyli twardości i modułu Younga. Twardość badanych próbek podana została w rozdziale 3.2. (Tabela 16), a także w rozdziale 3.4. (Rysunek 53). Dla pełnej analizy należy uwzględnić

również twardość przeciwpróbek, czyli kulek. Wartości do analizy zaczerpnięto z literatury: szkło sodowe – 6 GPa [102], szkło borokrzemowe – 7 GPa [103], tytanian baru – 12 GPa [104], tytan – 4 GPa [105], cyrkonia – 7 GPa [106]. Jak widać materiały te posiadają zbliżoną twardość. Wyjątkami są miękki tytan (jedyne metal w zestawieniu), a także twardy tytanian baru. Ogólną zasadą wskazywaną w literaturze [86,87] jest spadek współczynnika tarcia wraz ze wzrostem twardości. Jako przyczynę takiej relacji podawane jest mniejsze odkształcanie się próbek, a także mniejsza adhezja. Zależność taka nie jest widoczna wprost w przeprowadzonych badaniach. Biorąc pod uwagę materiał próbki nie można zauważyć żadnej ogólnej zależności od twardości. Konieczna jest indywidualna analiza dla materiałów przeciwpróbek. Jedynymi parami trącymi, które wykazały taką zależność jest cyrkonia wraz z warstwami supertwardymi. Wprost przeciwną zależność można zaobserwować dla par zawierających tytan, dla których współczynnik tarcia rósł wraz z twardością podłoża. Prawdopodobnym wytłumaczeniem takiej relacji jest rysowanie tytanu wierzchołkami chropowatości dużo twardszych materiałów. Jednak ogólnie najwyższe współczynniki tarcia uzyskiwano nie dla tytanu, lecz dla cyrkonii. Najniższe współczynniki tarcia uzyskiwano dla szkła borokrzemowego, a nie dla najtwardszego tytanianu baru. Oznacza to, że twardość i moduł Younga w parach trących w badanej skali również nie są parametrami o najwyższym wpływie na współczynnik tarcia.

Siła tarcia w mikroskali opisywana jest jako składająca się z dwóch składowych – części deformacyjnej oraz części adhezyjnej [107]. Analiza części deformacyjnej opisana została powyżej. Podjęto również próbę zbadania części adhezyjnej. Badanie adhezji z wykorzystaniem AFM jest standardową procedurą. Polega na dociśnięciu sondy do powierzchni próbki, a następnie odsunięciu sondy aż do zerwania kontaktu. Siła adhezji odczytana zostanie przez mikroskop jako siła normalna o ujemnej wartości, ponieważ spowoduje ugięcie się sondy w dół, do próbki. Dla każdej badanej pary trącej przeprowadzono taki pomiar siły adhezji. Niestety na otrzymanych krzywych zbliżania niemożliwe było wyznaczenie siły adhezji. Prawdopodobnie była ona tak mała, że korzystając ze sztywnej sondy niemożliwy był jej pomiar. Przez to niemożliwe jest bezpośrednie powiązanie adhezji z otrzymanymi współczynnikami tarcia. Można również wyciągnąć wniosek, że skoro siła adhezji była niewykrywalna przez układ pomiarowy to i jej wpływ na tarcie w ten skali pomiaru był pomijalnie mały.

Podsumowując powyższe wyniki wskazać można najlepsze (czyli o najniższym współczynniku tarcia) pary trące. Ogólnie najniższy współczynnik tarcia przy obciążeniu 1 mN otrzymano dla pary S25-tytanian baru (0,080), a następnie dla pary S65-szkło borokrzemowe (0,087). Przy obciążeniu 2 mN najniższy współczynniki tarcia otrzymano dla pary S25-tytanian baru (0,070), a następnie S25-szkło borokrzemowe (0,098). Patrząc na poszczególne materiały warstw to najniższy średni współczynnik tarcia biorąc pod uwagę wszystkie materiały przeciwpróbek otrzymano dla S65. Patrząc na poszczególne materiały kulek to najniższy średni współczynnik tarcia biorąc pod uwagę wszystkie materiały warstw otrzymano dla szkła borokrzemowego, a następnie dla tytanianu baru.

4. Pomiary oporów ruchu w łożysku kulkowym

Na początku rozprawy jako jedną z zalet mikroskopów sił atomowych wymieniono ich elastyczność i szerokie możliwości wykorzystania. Zaleta ta jest dodatkowo wzmacniana i rozszerzana dzięki wykorzystaniu niestandardowych sond pomiarowych. Poniżej przedstawiono opis właśnie takich badań. AFM wykorzystano do zmierzenia oporów ruchu w kulkowym mikrołożysku tocznym. Przedmiotowe łożysko miało średnicę 900 μm i było uproszczonym łożyskiem wzdłużnym. Proces projektowania i budowy tego łożyska wykracza poza zakres poniższej pracy, jednak podkreślić należy iż wykonywano je przy udziale autora pracy. Zaś znaczną część badań, opisaną poniżej, wykonano wykorzystując specjalnie wytworzone metalowe sondy AFM.

4.1. Geneza i kontekst badań

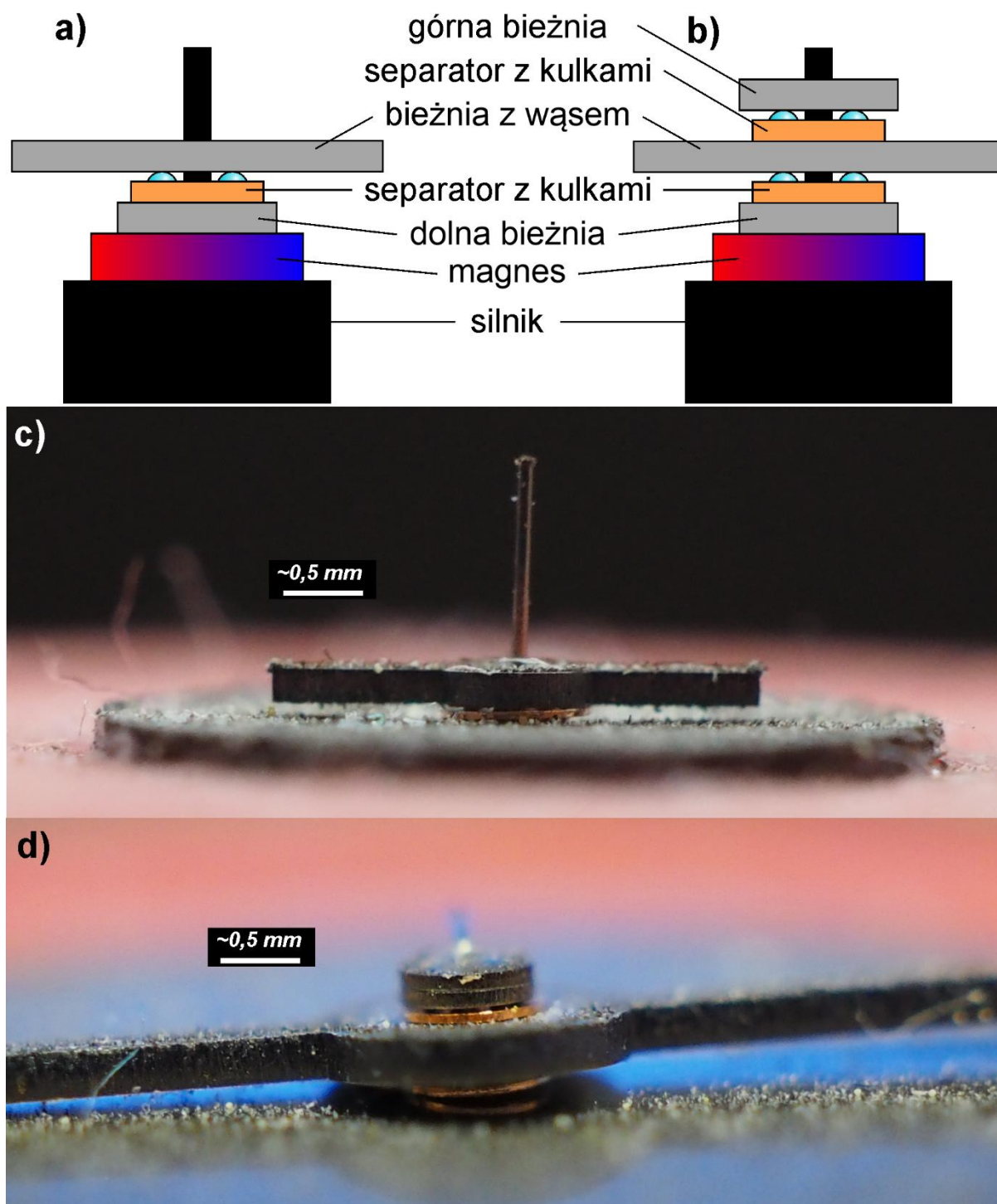
Badania tarcia w łożysku kulkowym realizowane były w ramach projektu UWIPOM2 [108]. Jego celem było zaprojektowanie, zbudowanie i przetestowanie prototypu bezprzewodowo zasilanego manipulatora robotycznego do zastosowań medycznych in vivo. Pracowało nad nim jednocześnie kilka zespołów, każdy z nich realizował prace nad jednym podzespołem. Polska grupa (w tym autor niniejszej pracy) zajmowała się ułożyskowaniem manipulatora. Zaplanowane do tego zastosowania łożysko kulkowe miało gwarantować minimalizację oporów ruchu, a więc również zużycia energii. Pod względem projektu łożyska narzuconych było kilka wymagań. Miało ono mieć średnicę poniżej 1 mm, stanowić jedną całość do montażu w manipulatorze, być możliwie tanie, przy jednoczesnym wykonaniu z materiałów biokompatybilnych. Podczas gdy większość zagadnień związanych z samym projektowaniem łożyska wykracza poza zakres niniejszej pracy, tak przedstawienie tego kontekstu ważne jest, aby w pełni zrozumieć ograniczenia i wymagania niniejszych badań.

Kluczowe było zmierzenie faktycznego zachowania łożyska w formie jak najbardziej zbliżonej do planowanego ostatecznego układu. Stąd forma w jakiej łożyska dostarczone zostały do badań nie mogła zostać zmieniona.

4.2. Metodologia badań

Łożyska do badań dostarczone zostały już zamontowane na czubku wału miniaturowego silnika elektrycznego. Silnik umieszczony był pionowo w uchwycie, a wzdłuż jego osi kolejno umieszczone zostały: magnes, dolna bieżnia łożyska, kulki z separatorem i górna bieżnia – układ ten dalej nazywany będzie pojedynczym łożyskiem. Drugi testowany układ był następujący: magnes, dolna bieżnia łożyska, kulki z separatorem, centralna bieżnia, kolejne kulki z separatorem i górna bieżnia – układ ten dalej nazywany będzie podwójnym łożyskiem. Wszystkie bieżnie wykonane były ze stali, a więc materiału magnetycznego. Dzięki temu magnes utrzymywał łożysko w całości, a także zapewniał siłę napięcia wstępnego łożyska. Grubość dolnego stalowego dysku ze względów konstrukcyjnych wynosiła 500 μm , a grubość

środkowego i górnego dysku wynosiła 200 μm . Kulki o średnicy 100 μm wykonane były ze szkła sodowego, a separatory z miedzi, czyli z materiałów niemagnetycznych. Rysunek 54 przedstawia w schematyczny sposób układy z łożyskami: pojedynczego w części a) oraz podwójnego w części b). Zaznaczyć należy, że górna bieżnia w pierwszym układzie i centralna bieżnia w drugim układzie posiadały wystające belki, które pozwalały na zatrzymanie ruchu tej bieżni. Belka ta nazywana jest również „wąsem”, dla odróżnienia od belki sondy AFM.



Rysunek 54. Badane łożyska toczne. Rysunki nie są w skali.

Części rysunku: a) schemat pojedynczego łożyska, b) schemat podwójnego łożyska, c) zdjęcie badanego pojedynczego łożyska, d) zdjęcie podwójnego łożyska.

Rysunek 54 w części c przedstawia zdjęcie pojedynczego łożyska. Wyraźnie widoczna jest oś przechodząca przez środek łożyska. Rysunek 54 w części d przedstawia zdjęcie podwójnego łożyska. Wyraźnie widoczne są miedziane separatory, a oś przechodząca przez łożysko jest wygięta. Skala na zdjęciach c i d jest jedynie przybliżona, ponieważ zdjęcie zostało wykonane aparatem fotograficznym bez zdolności do pomiaru odległości.

Magnes znajdujący się pod łożyskiem utrzymał łożysko w całości, ale przede wszystkim wywoływał siłę normalną, która następnie przekładała się na siłę tarcia w czasie ruchu łożyska. Do wyznaczenia współczynnika tarcia niezbędna jest znajomość obu tych sił. Siła tarcia, a dokładniej siła oporów w łożysku, zostanie wyznaczona w czasie pomiaru za pomocą AFM. Siła normalna została zbadana przed montażem łożysk w następujący sposób. Do niemagnetycznego uchwytu przyklejony został dysk o takich samych wymiarach jak w łożysku. Następnie na drugim, ruchomym uchwycie z wbudowanym czujnikiem siły, zamontowany został magnes taki sam jak w łożysku. Następnie magnes był zbliżany do dysku i mierzona była siła wywołana przyciąganiem magnesu do dysku. Odległość początkowa wynosiła 4 mm, krok zbliżania 10 μm , a pomiar kończył się po zetknięciu tych dwóch elementów.

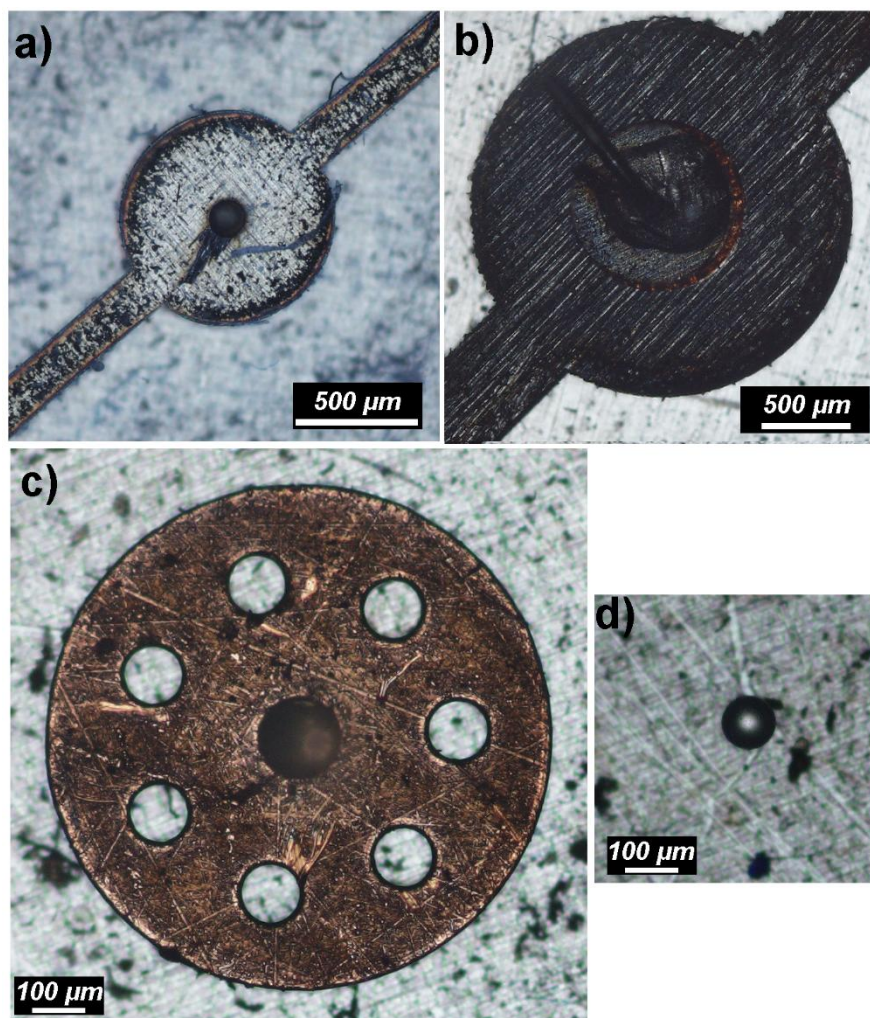
Odległość pomiędzy bieżnią z wąsem, a magnesem w obu łożyskach wynosiła ok. 600 μm . Wynika to z grubości dolnej bieżni (500 μm), a także średnicy kulek (100 μm). Dodatkowo w podwójnym łożysku górna bieżnia znajduje się w odległości 1000 μm od magnesu (500 + 100 + 200 + 100 μm). Magnes zastosowany w układzie z pojedynczym łożyskiem miał wymiary 5 mm x 1,5 mm (średnica x grubość), natomiast magnes w układzie z podwójnym łożyskiem miał wymiary 5 mm x 5 mm (średnica x grubość). Na podstawie wykonanych pomiarów daje to następujące siły normalne:

- dla dysku z wąsem w pojedynczym łożysku – 0,5 mN,
- dla dysku z wąsem w podwójnym łożysku – 2 mN,
- dla górnej bieżni w podwójnym łożysku – 0,5 mN.

Ostatecznie więc siła normalna w łożysku pojedynczym to 0,5 mN, a siła normalna w podwójnym łożysku to 2,5 mN. Są to wartości przybliżone, ponieważ pomiar siły wykonywany był na innych elementach niż ostatecznie użyte do budowy łożysk. Były to elementy o takim samym kształcie i gabarytach, jednak z pewnością różniły się rozmiarem przez niepewności w procesie ich wykonywania. Dodatkowo pomiar wykonywany był z wykorzystaniem tylko dwóch elementów z powietrzem pomiędzy nimi. W łożysku pomiędzy magnesem a bieżniami znajduje się dodatkowo dolna bieżnia i separator z kulkami. Te elementy z pewnością wpływają na rozkład pola magnetycznego. Dokładna charakterystyka tego pola znacząco wykracza poza zakres niniejszej pracy, a więc do dalszych obliczeń wykorzystane zostaną wyznaczone eksperymentalnie przybliżone wartości siły.

Rysunek 55 przedstawia zdjęcia łożysk i ich podzespołów wykonane mikroskopem optycznym. W części a widoczne jest pojedyncze łożysko. W części b widoczne jest podwójne łożysko, w szczególności widać wygiętą oś, a także nierówno ułożone kolejne części łożyska –

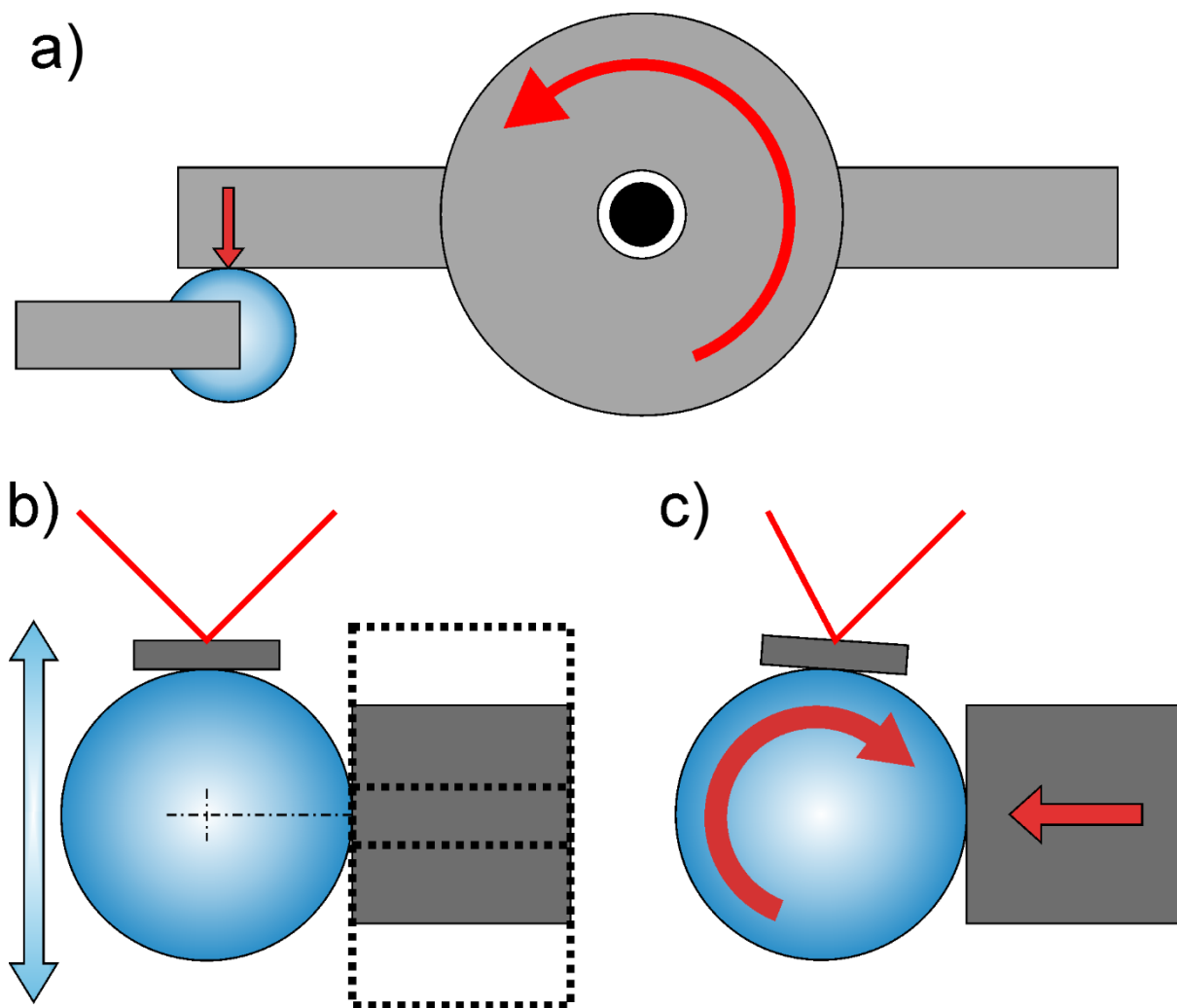
widać miedziany separator wystający spod górnej bieżni. W części c widać miedziany separator zanim zostały w nim umieszczone kulki, z których jedna pokazana jest w części d.



Rysunek 55. Zdjęcia łożysk z mikroskopu optycznego.

Części rysunku: a) pojedyncze łożysko widok od góry, b) podwójne łożysko widok od góry, c) miedziany separator z pojedynczego łożyska, d) szklana kulka z łożyska.

Zaplanowane badanie oporów w łożysku polegało na zatrzymaniu jednej bieżni łożyska przykładając belkę AFM do belki wystającej z bieżni. W konsekwencji dolna bieżnia będzie się obracała, a zatrzymana belka spowoduje pojawienie się siły na belce AFM, która to siła będzie odpowiadała oporom powstałym w łożysku. Oczywiście z uwzględnieniem geometrii układu pomiarowego, w którym realnie mierzone będą momenty sił. Sondą zaplanowaną do użycia jest sonda z bardzo dużą (jak na standardy AFM) kulką zamontowaną jako ostrze pomiarowe, dla jasności i odróżnienia od kulek w łożysku nazywana dalej „kulką pomiarową”. Jednak w przeciwieństwie do pomiarów tarcia kulka pomiarowa nie będzie dotykała powierzchni próbki jak typowe ostrze pomiarowej. Siła w czasie pomiaru będzie działała od boku. Rysunek 56 przedstawia schematycznie opisany powyżej układ pomiarowy.



Rysunek 56. Geometria pomiaru, kulki i belki w czasie badań łożyska kulkowego.

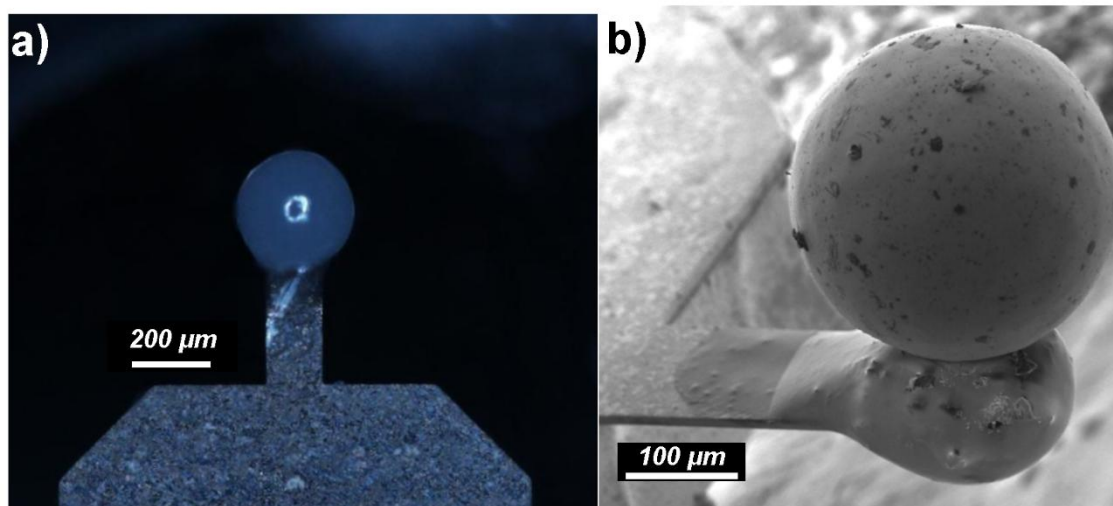
Części rysunku: a) schemat pomiaru, b) ustawienie do pomiaru, c) pomiar.

Jako zakończenie sondy wybrano kulkę, ponieważ dzięki temu styk z belką łożyska zawsze będzie występował w tym samym punkcie. Siła zawsze przyłożona będzie w odległości równej promieniowi kulki pomiarowej względem belki sondy. Rysunek 56 w części b przedstawia w schematyczny sposób ustawienie układu do pomiaru – zaznaczony jest środek kulki, a także możliwe pozycje belki łożyska. Rysunek 56 w części c przedstawia zachowanie się sondy w czasie pomiaru (widok od przodu sondy). Dodatkowo duża średnica kulki pomiarowej korzystna jest z dwóch powodów. Pierwszym jest wydłużenia ramienia siły, a więc zwiększenie momentu skręcającego belkę pomiarową sondy. Drugim jest fakt, że kulka pomiarowa o średnicy większej niż szerokość belki będzie widoczna w czasie pomiaru, a więc ułatwione będzie ustawienie wszystkich elementów względem siebie.

4.3. Przygotowanie sond

Sondy przygotowano w sposób analogiczny do tego opisanego w rozdziale 3.3. z tą różnicą że użyto kulek o średnicy 300 μm . Jako podstawę do przyklejenia kulki pomiarowej wykorzystano sondę z belką pomiarową o długości 500 μm , szerokości 145 μm i grubości

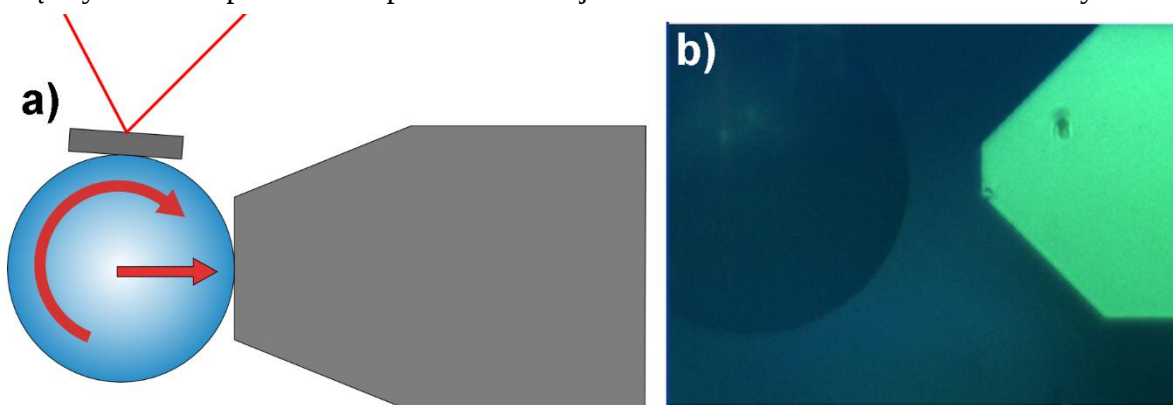
6 μm . Sonda powinna być wystarczająco sztywna i wytrzymała, aby pozwolić na przyklejenie dużej kulki pomiarowej, a jednocześnie powinna mieć stosunkowo niską sztywność skrętną. Musi mieć też na tyle dużą powierzchnię, że nawet po częściowym pokryciu jej klejem pozostanie czysta powierzchnia dla promienia lasera w AFM. Powyższe wymagania spełniła sonda o dużej długości i szerokości, ale stosunkowo niskiej grubości. Rysunek 57 pokazuje gotową sondę z kulką pomiarową na zdjęciach z mikroskopów optycznego i elektronowego.



Rysunek 57. Sonda AFM do badań łożyska kulkowego.

Części rysunku: a) zdjęcie z mikroskopu optycznego, b) zdjęcie z mikroskopu elektronowego.

Przygotowaną sondę należało skalibrować. Jedynym istotnym w tym badaniu parametrem jest stała sztywności skrętnej. Przy czym siła wywołująca skręcenie belki nie wynika z tarcia (jak w większości przypadków i w poprzednich badaniach), a z siły działającej na kulkę pomiarową od boku. Biorąc to pod uwagę kalibrację przeprowadzono wykorzystując metodę opisaną w rozdziale 2.5.3. ze zmienioną geometrią. Wykorzystano precyzyjny czujnik sił. Ustawiono go na tej samej wysokości co kulkę pomiarową i prostopadle do belki sondy. Następnie wykorzystując AFM poruszano sondą na boki systematycznie zbliżając się do kalibratora, a następnie przesuwając go na coraz większą odległość i w konsekwencji z większą siłą. Rysunek 58. przedstawia proces kalibracji na schemacie oraz w widoku z kamery w AFM.



Rysunek 58. Kalibracja sondy do badań łożyska kulkowego.

Części rysunku: a) schemat, b) zdjęcie z kamery w AFM.

Ostatecznie otrzymana stała kalibracji wyniosła 720 $\mu\text{N/V}$. Przy czym zaznaczyć należy że jest to stała kalibracji wyłącznie w tej geometrii pomiaru i w tym mikroskopie. Jest to wynikowa właściwość całego układu pomiarowego, a nie tylko parametrów sondy.

4.4. Otrzymane wyniki

Wyniki otrzymane za pomocą mikroskopu sił atomowych wymagają pewnego wyjaśnienia. Domyślnie oprogramowanie AFM służy do pomiarów właściwości powierzchni próbki. W zależności od trybu pomiaru jest to mapa topografii, mapa właściwości elektrycznych, w szczególności mapa siły tarcia. Podobnie oprogramowanie do analizy danych zoptymalizowane jest pod kątem analizy i wizualizacji danych na dwuwymiarowej płaszczyźnie. Jednak w czasie tych pomiarów sonda AFM pozostawała nieruchoma. Surowe dane są więc u podstaw zależne jedynie od czasu – przedstawić je można w formie dwuwymiarowego wykresu. Jednak ze względu na łatwość wizualizacji i obróbki przedstawiane będą w formie trójwymiarowych wykresów. Tak jakby długa pojedyncza linia surowych danych przechodziła do kolejnej linii, tak jak tekst przechodzi do kolejnej linii na arkuszu papieru. Pozwala to na bardziej kompaktową wizualizację.

Rysunek 59 w części a) przedstawia wizualizację przykładowego pomiaru wykonanego dla pojedynczego łożyska, natomiast w części b) pojedynczą linię pokazującą średni poziom zmierzonej siły. Wartości na osiach X i Y zostały pominięte, ponieważ są jedynie elementem wizualizacji przez oprogramowanie – faktycznie nie mają merytorycznego znaczenia (w tym konkretnym przypadku). Na osi Z umieszczona jest wartość skrzywienia belki w woltach. Następnie wyodrębniono z wykresu interesujący obszar danych, a także usunięto odstające punkty i linie. Dane wypoziomowano biorąc pod uwagę obszar bez kontaktu i przesunięto tak, aby minimalna wartość wynosiła 0. W czasie kontaktu belki łożyska i sondy AFM widoczne są bardzo duże drgania odczytanych wartości. Uśredniona wartość z całego czasu kontaktu wynosi 0,0095 V, która daje wynik 6,84 μN po skorzystaniu ze wzoru:

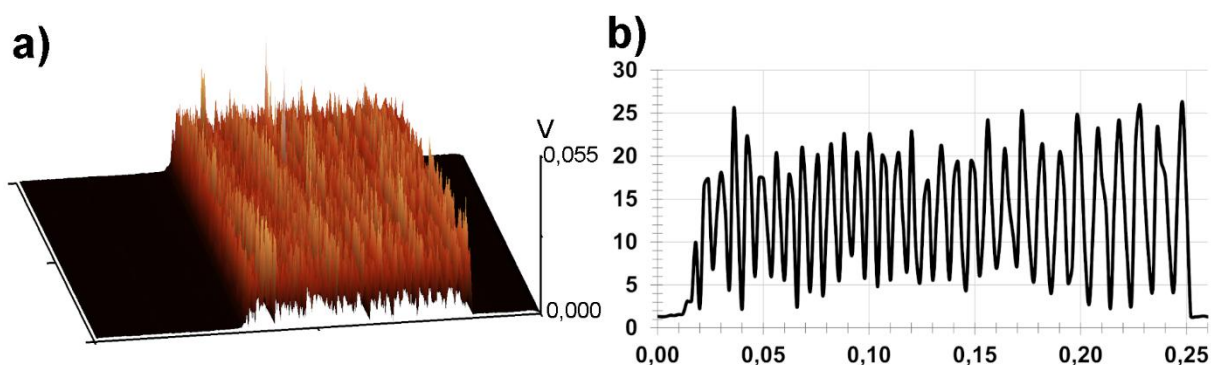
$$F_b = U_b \cdot \text{LFCC}, \quad (10)$$

w którym: F_b – siła boczna, U_b – sygnał boczny, LFCC – stała kalibracji bocznej.

Jest to siła działająca na sondę, będąca wynikiem działania momentu w łożysku na ramieniu. Średnica samego łożyska wynosi 0,9 mm, natomiast odległość od końca belki łożyska do osi obrotu wynosi 1,5 mm. Na podstawie widoku z kamery wbudowanej w AFM można określić, że kulka pomiarowa dotyka belki łożyska w odległości 200-400 μm od jej końca. Uśredniając – łożysko hamowane jest na ramieniu 1,2 mm. Ostatecznie daje to moment hamowania równy 0,0082 μNm lub 8,2 nNm po skorzystaniu ze wzoru:

$$M = \frac{F_b}{r_{\text{ham}}}, \quad (11)$$

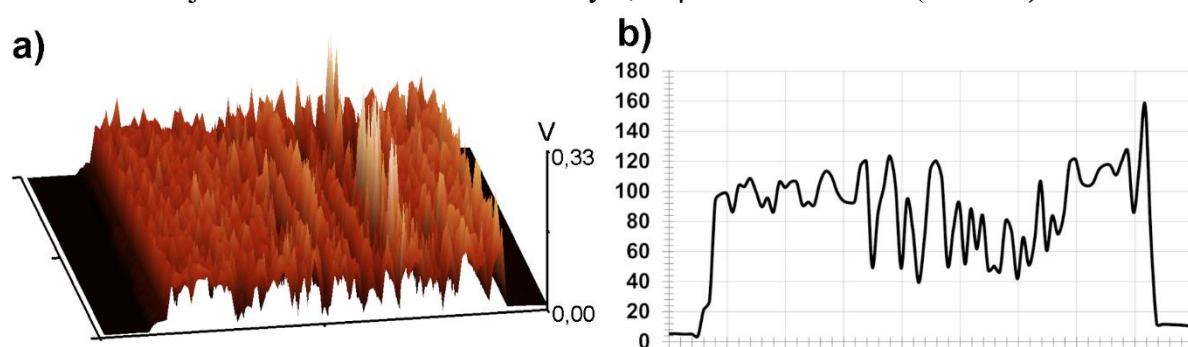
w którym: M – moment oporów w łożysku, F_b – siła boczna, r_{ham} – promień na którym łożysko było hamowane.



Rysunek 59. Przykładowy pomiar momentu hamowania dla pojedynczego łożyska.

Części rysunku: a) cały pomiar w formie trójwymiarowego wykresu, b) przekrój przez dane w formie dwuwymiarowego wykresu.

Rysunek 60 w części a) przedstawia wizualizację przykładowego pomiaru wykonanego dla podwójnego łożyska, natomiast w części b) pojedynczą linię pokazującą średni poziom zmierzonej siły. Wartości na osiach X i Y zostały pominięte, ponieważ są jedynie elementem wizualizacji przez oprogramowanie – faktycznie nie mają merytorycznego znaczenia (w tym konkretnym przypadku). Na osi Z umieszczona jest wartość skręcenia belki w woltach, wszystkie dane zostały przesunięte tak, aby minimalna wartość wynosiła 0. Otrzymana wynik to 0,082 V, co daje siłę równą $59 \mu\text{N}$ (wzór 10). Jest to siła działająca na sondę, będąca wynikiem działania momentu w łożysku na ramieniu. Średnica samego łożyska wynosi 0,9 mm, natomiast odległość od końca belki łożyska do osi obrotu wynosi 1,5 mm. Na podstawie widoku z kamery w AFM można określić, że kulka pomiarowa dotyka belki łożyska w odległości 100-200 μm od końca belki. Uśredniając – łożysko hamowane jest na ramieniu 1,35 mm. Ostatecznie daje to moment hamowania równy 0,08 μNm lub 80 nNm (wzór 11).



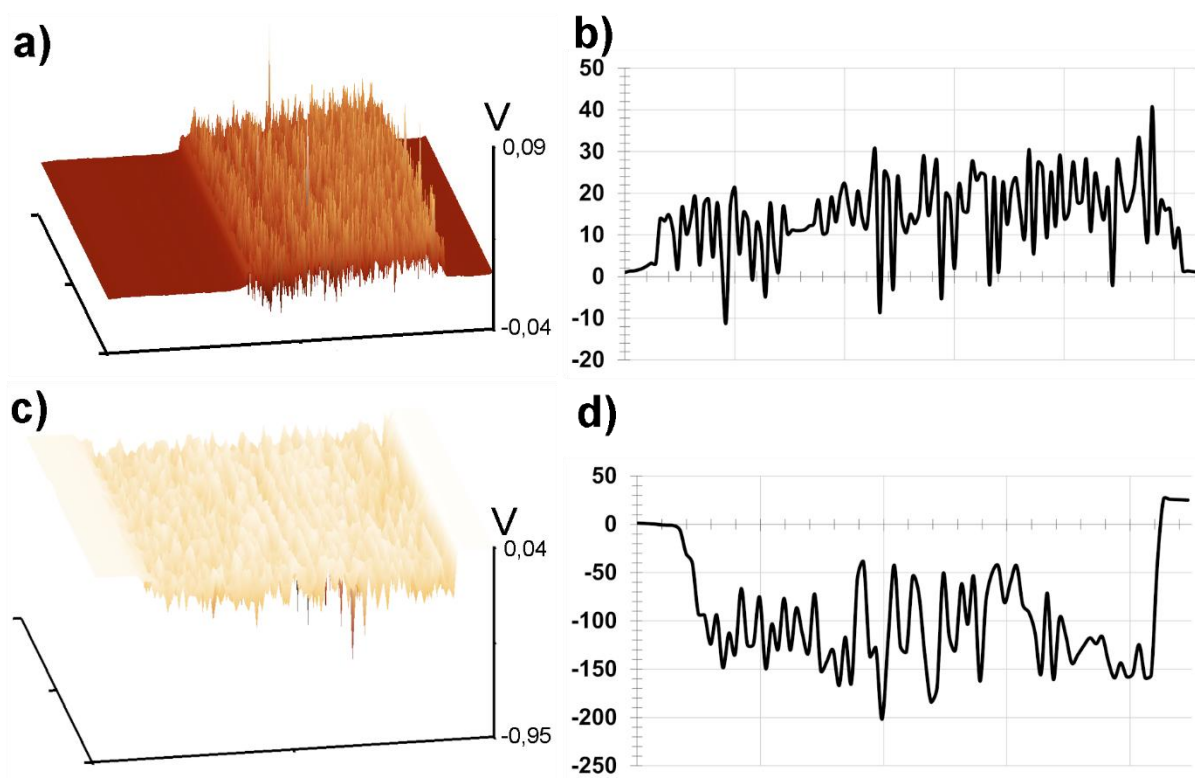
Rysunek 60. Przykładowy pomiar momentu hamowania podwójnego łożyska.

Części rysunku: a) cały pomiar w formie trójwymiarowego wykresu, b) przekrój przez dane w formie dwuwymiarowego wykresu.

W czasie pomiarów prowadzono również obserwację zachowania układu pomiarowego poprzez kamerę wbudowaną w AFM. Układ w czasie pomiaru pojedynczego łożyska zachowywał się dość niestabilnie. Punkt kontaktu na belce łożyska przesunął się o około 200 μm , W czasie ruchu również zmieniał się kąt pochylenia belki łożyska – widoczne jako zmiana jasności belki, ze względu na odbijanie światła. Widoczne również było pojedyncze „odskoczenie” od kulki pomiarowej, w którym zerwał się kontakt i belka mocno uderzyła

ponownie w kulkę pomiarową. Zdarzenie to było również widoczne na surowych danych - jako linia o znacznie wyższej wartości – zostało to usunięte w czasie analizy jako błąd gruby. Natomiast łożysko podwójne zachowywało się bardziej stabilnie. Przesunięcie punktu kontaktu następowało o około $100\ \mu\text{m}$, niewidoczne były zmiany koloru belki sugerujące pochylenie się belki. Za to znacznie bardziej zmieniał się kąt belki łożyska względem belki sondy. Dla porównania sprawdzono dane otrzymane z kanału „deflection” – kanał ten zapisuje sygnał otrzymany z uginania się belki sondy (i ostrza) w osi Z (góra-dół). Przy tradycyjnym pomiarze tarcia sygnał z włączoną pętlą sprzężenia zwrotnego dla osi Z sygnał ten powinien być bliski zeru – układ przemieszczania sondy powinien utrzymywać belkę w stałym ugięciu. Jednak w czasie opisywanych badań pętla ta była wyłączona, a więc sygnał ten pokazuje całkowite ugięcie belki pomiarowej wywołane ruchami zatrzymanej belki łożyska.

Rysunek 61 przedstawia wykresy sygnału z kanału „deflection” dla obu łożysk – w części a) dla łożyska pojedynczego i w części b) dla łożyska podwójnego. Dane wypoziomowano, usunięto grube błędy i przesunięto do zera, tak jak dane siły bocznej. Średnia wartość „deflection” w obszarze pomiaru dla pojedynczego łożyska wyniosła $0,022\ \text{V}$, a dla podwójnego łożyska $-0,115\ \text{V}$. Dodatni sygnał „deflection” oznacza, że belka ugięła się do góry, natomiast sygnał ze znakiem minusa oznacza, że belka ugięła się do dołu. Niestety nie wykonano kalibracji sondy pod kątem sztywności normalnej. Przez to nie można przeliczyć otrzymanych sygnałów na konkretną wartość siły oddziałującej na sondę.



Rysunek 61. Sygnał deflection w czasie pomiaru momentu hamowania.

Części rysunku: a) pomiar dla pojedynczego łożyska w formie trójwymiarowego wykresu, b) przekrój przez dane dla pojedynczego łożyska w formie dwuwymiarowego wykresu. c) pomiar dla podwójnego łożyska w formie trójwymiarowego wykresu, d) przekrój przez dane dla podwójnego łożyska w formie dwuwymiarowego wykresu.

Znając wymiary geometryczne łożysk i obciążenie normalne policzyć można współczynnik tarcia. Otrzymane z pomiarów momenty hamujące należy podzielić przez promień okręgu, po którym poruszają się kulki oraz przez obciążenie normalne. Poniżej wzór na uproszczony współczynnik tarcia w łożysku kulkowym.

$$\mu = \frac{T}{N} = \frac{\frac{M}{r}}{N}, \quad (12)$$

w którym: μ - uproszczony współczynnik tarcia, T – siła oporów, N – obciążenie normalne, M – zmierzony moment oporów w łożysku, r – promień okręgu, po którym poruszają się kulki.

Kulki w separatorze umieszczone są na średnicy 600 μm , a więc promień wynosi 300 μm . Wartość uproszczonego współczynnika tarcia otrzymanego w tych badaniach dla pojedynczego łożyska to 0,055, a dla podwójnego łożyska to 0,106.

Silniki zastosowane w stanowiskach były prostymi silnikami prądu stałego. Zasilane były z zasilacza laboratoryjnego, którym podawano najmniejsze napięcie powodujące ruch, tak aby prędkość obrotowa była jak najniższa. Podejście takie zastosowano ze względów bezpieczeństwa. Jak zawczasu zaobserwowano pod mikroskopem ruch łożyska nie był idealnie osiowy względem silnika. Większa prędkość powodowałaby bardziej gwałtowne ruchy i pojawiającą się większą siłę. Prowadzić mogło to do uszkodzenia sondy pomiarowej lub, w najgorszym wypadku, innych elementów AFM. Niestety przez to prędkość obrotowa silnika nie była znana dokładnie. Na podstawie obserwacji określono ją na 0,5 obr/s (30 obr/min). Prędkość taką można przeliczyć na prędkość liniową kulek. Przy średnicy zataczanego przez nie okręgu wynoszącej 600 μm , daje to prędkość 942 $\mu\text{m/s}$. Przy czym jest to prędkość dla bieżni – kulki jako toczące się pomiędzy bieżniami poruszają się z połową tej szybkości.

4.5. Dyskusja

Głównym wyzwaniem tych badań było przeprowadzenie ich w faktycznej geometrii łożyska i przy jego normalnej pracy. Cały układ wraz z uchwytem na silnik posiadał wysokość około 200 mm i średnicę 150 mm. Jednocześnie belka, którą należało zatrzymać i zmierzyć siłę zatrzymania miała wymiary około 1 mm długości i 0,2 mm grubości. Wykorzystanie AFM do tych badań pozwoliło na ich szybkie przeprowadzenie bez konieczności budowania specjalnego stanowiska pomiarowego. FlexAFM dostępny w laboratorium jest urządzeniem bez stolika na próbkę – porusza się w nim uchwyt na sondę. Wystarczyło więc zbudować podstawę w odpowiednim kształcie, aby AFM znalazł się na odpowiedniej wysokości i pozostało pod nim miejsce na silnik z łożyskiem. Wyprodukowanie własnej sondy o oczekiwanych wymiarach i parametrach jak opisano w rozdziale 2. pozwala dostosować AFM nawet do niestandardowych pomiarów. Spodziewano się, że konieczne będzie zmierzenie sił o wartości poniżej 1 mN. Taka dokładność i rozdzielczość pomiarowa jest bardzo trudna do uzyskania klasycznymi przetwornikami siły. Byłaby również trudna do zmierzenia standardowymi sondami ze względu na ich mały rozmiar i niedużą wytrzymałość mechaniczną.

Przygotowanie sondy pomiarowej przebiegło zgodnie z planem mimo obaw związanych z rozmiarem klejonej kulki pomiarowej. Cały proces odbył się w sposób identyczny do opisanego w rozdziale 3.3. więc procedura była przetestowana i jej działanie potwierdzone. Jednak zastosowanie kulki pomiarowej o dużo większej średnicy zmieniło proporcje masy i powierzchni działania kleju. Kulka pomiarowa o prawie 8 razy większej średnicy posiada prawie 500 razy większą masę. Jednocześnie powierzchnia kontaktu z klejem nie wzrosła znacząco – belka sondy miała podobny rozmiar. Pomimo nałożenia znacznie większej ilości kleju powierzchnia kontaktu wzrosła maksymalnie 10 razy. Dodatkowo kierunek działania sił w czasie eksperymentu był niekorzystny dla trwałości spoiny. Mimo tych obaw połączenie wytrzymało wszystkie badania – wykorzystano tylko jedną sondę pomiarową.

Współczynnik tarcia obliczony dla obu łożysk jest znacznie wyższy niż w klasycznym makroskalowym łożysku kulkowym, który zazwyczaj szacowany jest na około 0,003. Dla łożyska pojedynczego było to 0,055, a więc 18 razy więcej. Dla łożyska podwójnego było to 0,106, a więc 35 razy więcej. Dodatkowo zespół promotora pomocniczego przeprowadził badania podobnych łożysk [109]. Zasadniczą różnicą było zastosowanie zupełnie innego układu pomiarowego. W cytowanej pracy zbudowano uproszczone toczne łożysko liniowe wykorzystując takie same separatory i kulki. Trzy zestawy separatorów z kulkami umieszczone zostały na jednej wspólnej „dolnej bieżni” i przykryte jedną wspólną „górną bieżnią”. Następnie na górnej bieżni położona została płytka połączona czujnikiem siły z układem zadawania przemieszczeń. Obciążenie normalne zapewnione zostało odważnikami laboratoryjnymi. Kolejną kluczową różnicą jest właśnie obciążenie normalne, które w cytowanej pracy wynosiło od 100 do 1600 mN. Zmierzone współczynniki tarcia w tym uproszczonym układzie mieściły się w zakresie 0,002 do 0,004, co jest wartością typową dla łożyska kulkowego.

Zmierzony współczynnik tarcia w badaniach z rozprawy był kilkanaście i kilkadziesiąt razy większy. Jednak wyciągnięcie konkretnych wniosków co do pracy łożyska na podstawie porównania wartości otrzymanych w obu badaniach nie jest łatwe. Kluczowa różnica między tymi badaniami to zastosowany układ pomiarowy. U podstaw badanie było identyczne – mierzona była siła oporu powstałego przy ruchu kulek w łożysku. Jednak w całym układzie pomiarowym były następujące różnice:

- w cytowanym badaniu łożysko było uproszczone, z docelowego projektu zastosowano jedynie kulki i separator. W badaniach do rozprawy łożysko miało docelową formę;
- w cytowanym badaniu bieżnie były utwierdzone (do podłoża i do manipulatora), a separator z kulkami poruszał się całkowicie swobodnie. W badaniach do rozprawy tylko dolna bieżnia była utwierdzona (do silnika), a przez wszystkie elementy łożyska przechodziła oś;
- w cytowanym badaniu realizowany był ruch liniowy. W rozprawie realizowany był ruch obrotowy;

- w cytowanym badaniu prędkość ruchu wynosiła 100 $\mu\text{m/s}$. W rozprawie było to 0,5 obr/s, czyli około 942 $\mu\text{m/s}$ na średnicy, po której toczyły się kulki;
- w cytowanym badaniu obciążenie przeliczone na pojedynczą kulkę wynosiło 5-76 mN, a obciążenie na jedną kulkę w badaniach z rozprawy wynosiło 0,07 mN (pojedyncze łożysko) oraz 0,36 mN (podwójne łożysko). Obciążenie w cytowanym badaniu było więc co najmniej 70 razy większe niż tutaj.
- w cytowanym badaniu zarówno zadawanie obciążenia normalne, jak i pomiar siły poziomej odbywał się na „górnej bieżni”. W rozprawie napędzana była dolna bieżnia, a pomiar siły hamującej odbywał się na górnej bieżni.

Otrzymane wyniki pokazują jak ważne są badania w docelowym układzie. Badania uproszczone (z ruchem liniowym) dały rezultaty oczekiwane dla łożyska kulkowego, natomiast badania w docelowej geometrii dały znacznie wyższe opory. Stąd można wnioskować, że znaczny wpływ na wynik w przypadku tutaj opisanych badań miały wpływ czynniki inne niż kulki i ich ruch w łożysku. Szczególnie w oczy rzuca się obecność osi w badaniach z ruchem obrotowym. Jest to element przechodzący przez wszystkie elementy łożyska. Przy nieidealnym montażu możliwe, że niektóre elementy były ciągle w kontakcie z osią. Pojawiło się tam niepożądane tarcie, a więc i siła (moment), która zwiększała opory w łożysku. Element ten nie występował w uproszczonym badaniu, a więc możliwe że był to jeden z powodów dużo większego współczynnika tarcia.

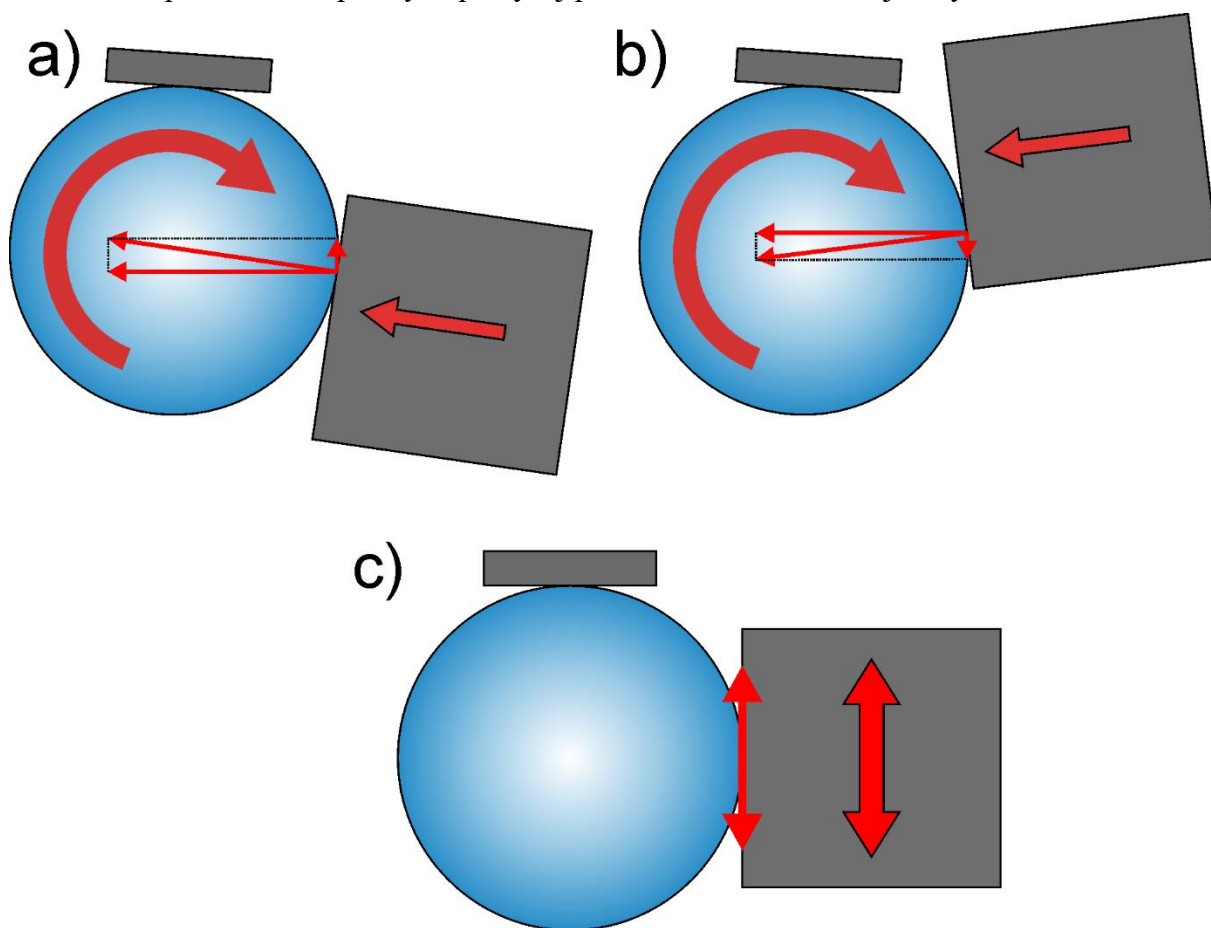
Łożysko i silnik nie były idealnie osiowe ze sobą. Więc i bieżnie łożyska nie poruszały się idealnie jak typowe łożyska standardowych rozmiarów o czym świadczyło widoczne w kamerze mikroskopu poruszanie się wąsa (a także bieżni, której był częścią). Zaobserwowano ruch wzdłuż, jak i w poprzek osi wąsa – wynikało to z nie-osiowości łożyska względem osi obrotu. Jednak wąż pozostawał w kontakcie z sondą, a więc mógł być poruszany poprzez siłę tarcia. Jeżeli tak się działo to górna bieżnia ciągle zmieniała swoje położenie względem separatora i dolnej bieżni. Mogło to powodować kontakt z osią przechodzącą przez łożysko. W konsekwencji cały układ był wysoce niestabilny, ponieważ położenie elementów łożyska ciągle zmieniało się względem siebie, problem braku osiowości się nasilał, elementy zderzały się z osią (tą fizyczną). Prowadziło to do dużych zmian oporów w łożysku, a kontakt z osią do tarcia i wzrostu oporów.

Łożysko było klejone do osi silnika i magnesu. W każdym z tych miejsc warstwa kleju mogła nie być równa, a w konsekwencji powierzchnie kolejnych elementów mogły nie być względem siebie równoległe. To również mogło wpływać na wzrost oporów w łożysku.

Kolejną istotną różnicą jest obciążenie normalne i prędkość ruchu. W badaniach z ruchem obrotowym miejsce miała niekorzystna kumulacja różnic – dużo mniejsze obciążenie przy dużo wyższej prędkości. W takich warunkach każda nierówność i chropowatość elementów może prowadzić do podskakiwania elementów tocznych. Przy niższej prędkości również bezwładność elementów byłaby niższa i zachowywałyby się bardziej stabilnie. Przy wyższym obciążeniu byłyby stabilnie dociskane do bieżni, być może nawet chropowatość zmniejszałaby

się dzięki odkształceniu i zużyciu wierzchołków chropowatości. Taka niestabilność zachowania kulek może prowadzić do większych oporów, zderzania się z separatorem (zamiast stałego niskiego tarcia), może nawet chwilowego blokowania się elementów.

Sygnal odczytany z kanału „deflection” świadczy o uginaniu się sondy pomiarowej, a więc o obecności siły skierowanej wzdłuż osi Z. Wytlumaczyć można to na dwa sposoby. Pierwszym, jest nieidealne ustawienie układu pomiarowego. Rysunek 62. w części a) i b) przedstawia schemat działania sił gdy punkt styku węża i kulki pomiarowej leży powyżej i poniżej środka wysokości węża. Jeżeli łożysko w tym biegnia z wężem nie są idealnie sztywne to biegnia będzie mogła się pochylać i skręcać. Doprowadzi to do tego, że siła działająca na kulkę będzie miała dwie składowe – pionową i poziomą. Drugą przyczyną pojawienia się pionowej siły jest tarcie pomiędzy wężem i kulką. Rysunek 62. w części c) przedstawia wpływ pionowego ruchu węża. Taki ruch węża był zauważony na obrazie z kamery w AFM. Wynika również bezpośrednio z opisanych powyżej problemów w konstrukcji łożyska.



Rysunek 62. Interpretacja danych sygnału "deflection".

Części rysunku: a) pojedyncze łożysko – belka łożyska umieszczona poniżej osi kulki, b) podwójne łożysko – belka łożyska umieszczona powyżej osi kulki, c) ugięcie wywołane siłą tarcia przy pionowym ruchu belki łożyska.

Średnia wartość „deflection” w obszarze pomiaru dla pojedynczego łożyska wyniosła 0,022 V, a dla podwójnego łożyska -0,115 V. Można porównać stosunek sygnału deflection do sygnału siły bocznej dla obu łożysk. Dla pojedynczego było to 0,0095 V, a dla podwójnego 0,08 V. Wartość sygnału „deflection” względem sygnału siły bocznej wyniosła względnie 2,3

oraz 1,4. Może to świadczyć, że łożysko pojedyncze zachowywało się bardziej niestabilnie. Potwierdzone to zostało na podstawie obserwacji układów pomiarowych w czasie pomiarów. Takie zachowanie łożysk było również spodziewane, ze względu na niższe obciążenie normalne w pojedynczym łożysku.

Ugięcia belki w czasie pomiaru było spodziewane i nieuniknione. Jedynie idealnie wykonane łożysko, idealnie zamontowane w idealnym układzie pomiarowym nie wykonywałoby tego dodatkowego ruchu góra-dół.

Na podstawie analizy wyżej opisanych czynników wysnuć można następujący wniosek: oba badania przeprowadzono prawidłowo, jednak zmierzono co innego. Przy badaniach uproszczonych mierzono siłę oporu wywołaną ruchem tocznym kulek w separatorach. Przy badaniach z ruchem liniowym mierzono układ w idealnych warunkach, więc otrzymano wartość oporów z idealnego toczenia się kulek. Przy badaniach z ruchem obrotowym mierzono całkowite opory występujące w łożysku. W szczególności opory te spowodowane były nieidealnym montażem układu.

Badania przeprowadzone z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych i specjalnej sondy pozwoliły na zmierzenie współczynnika tarcia w miniaturowym łożysku tocznym. Dzięki wykorzystaniu AFM możliwy był pomiar w rzeczywistej geometrii łożyska, co wskazało jego niedoskonałości. Podkreśla to jak ważne jest badanie układów w formie jak najbardziej zbliżonej do ostatecznej. Badania współczynnika tarcia w wyidealizowanym i uproszczonym układzie dały uproszczony współczynnik tarcia w zakresie 0,002-0,004, natomiast współczynnik ten w realnym układzie miał wartość w 0,055 dla łożyska pojedynczego oraz 0,106 dla łożyska podwójnego.

5. Podsumowanie

Główny cel niniejszej pracy składał się z dwóch części: przygotowania w pełni metalowych sond pomiarowych do mikroskopów sił atomowych oraz wykorzystanie ich w innowacyjnych badaniach tribologicznych. Oba cele zostały w pełni zrealizowane. Opracowano zarówno metodę wytwarzania metalowych sond pomiarowych, jak i zrealizowano dwa innowacyjne badania tribologiczne wykorzystujące własne sondy pomiarowe.

Metoda wytwarzania metalowych sond pomiarowych została opracowana na podstawie obecnych w literaturze przedmiotu rozwiązań, a także własnego doświadczenia i możliwości laboratoriów w IPPT PAN. Przeprowadzono teoretyczne obliczenia oczekiwanych parametrów sond wykonanych z niklu, srebra i złota. Następnie szczegółowo opisano wszystkie kroki procesu wraz z napotkanymi problemami, a także wprowadzonymi zmianami. Ostatecznie wstępnie zaplanowany proces składający się z 7 kroków został rozbudowany do 13 kroków. Dzięki temu poprawiono jakość uzyskiwanych sond. Zwiększenie liczby kroków nie wydłużyło znacznie samego procesu, a jedynie zwiększyło zaangażowanie wykonawcy.

Przeprowadzono testy metalowych sond wytworzonych za pomocą opracowanej metody. Sprawdzone zarówno ich parametry mechaniczne takie jak sztywność i częstotliwość rezonansową, jak i ich właściwości użytkowe – moc promienia lasera odbitego od belki, łatwość przenoszenia pęsetą. Na podstawie otrzymanych rezultatów potwierdzono, że sondy metalowe wytwarzane opracowaną metodą mogą być stosowane jako zamiennik typowych sond krzemowych. Sondy wykonane z niklu charakteryzowały się najlepszymi parametrami, a także proces ich wytwarzania był najbardziej powtarzalny. Wytwarzanie sond ze srebra okazało się bardziej problematyczne – proces osadzania galwanicznego był mniej powtarzalny i chropowata powierzchnia osadzonej warstwy wymusiła stosowanie dodatkowego kroku polerowania. Na podstawie otrzymywanych rezultatów wstępnych badań zrezygnowano z wytwarzania sond ze złota – ich teoretyczne parametry odbiegały od oczekiwanych, a dodatkowo trudności w otrzymaniu sond wysokiej jakości sprawiły, że dalsze kontynuowanie tego kierunku uznano za niekorzystne.

Stosując sondy wytworzone opracowaną metodą możliwe było przeprowadzenie badania współczynnika tarcia ślizgowego w parach trących składających się z warstw super twardych materiałów oraz kulek ze zróżnicowanych materiałów. Badane warstwy wykonane były z następujących materiałów: węgiel cyrkonu (ZrC), węgiel tytanu (TiC), borek wolframu (WB) i borek węgla tytanu (TiWB). Przeciwpórkami (ostrzami sond AFM) były kulki o średnicy 50 μm wykonane z następujących materiałów: szkło sodowe, szkła borokrzemowe, tytanian baru, tytanu i cyrkonu. Sumarycznie zbadano 30 różnych par trących (45 uwzględniając próbki o innej chropowatości powierzchni). Obciążenia stosowane w badaniach sięgały 2 mN, a więc znacznie wykraczały poza możliwości tradycyjnych sond pomiarowych w mikroskopach sił atomowych. Przeprowadzono szczegółową analizę otrzymanych danych uwzględniając parametry takie jak chropowatość podłoża, twardość i moduł Younga materiałów warstw oraz

kulek. Otrzymane rezultaty zestawiono z wynikami opublikowanymi przez innych badaczy. Ogólnie współczynniki tarcia zawierały się w zakresie 0,1-1,9, przy czym najniższą wartością charakteryzowała się para tytanian baru – ZrC (S25), a najwyższą para tytan – ZrC (L35). Najniższy średni współczynnik tarcia uzyskano dla kulek wykonanych z tytanianu baru oraz ze szkła borokrzemowego. Najniższy średni współczynnik tarcia uzyskano dla warstwy wykonanej z ZrC (S65).

Przeprowadzone badania oporów ruchu w mikrołożysku kulkowym było przykładem niestandardowego zastosowania mikroskopu sił atomowych, a także wykorzystania metalowych sond do znacznego zwiększenia możliwości AFM. Wykonano badania oporów ruchu w miniaturowym łożysku wzdłużnym o średnicy zewnętrznej 900 μm oraz o elementach tocznych o średnicy 100 μm . Wykonano specjalną metalową sondę, do której przyklejono kulkę o średnicy 300 μm jako ostrze pomiarowe. Dzięki wysokiej czułości AFM możliwy był bezpośredni pomiar momentu hamowania w łożysku, podczas gdy zazwyczaj pomiary takie wykonuje się pośrednio na podstawie obserwacji optycznych. Zmierzony moment hamowania w łożyskach wynosił od 8,2 do 80 nNm, a obliczony uproszczony współczynnik tarcia wynosił od 0,055 do 0,106. Wartość ta uwzględnia wszystkie opory występujące w łożysku i wynikające na przykład z niedoskonałego montażu.

Badania opisane w rozprawie są jedynie przykładem potencjalnych zastosowań metalowych sond pomiarowych. Badania te można kontynuować w przyszłości zarówno pod kątem wytwarzania sond pomiarowych, jak i wykonywania innowacyjnych badań. Jednym z elementów dalszego rozwoju metody wytwarzania może być zastosowanie innych materiałów na sondy, na przykład złota, chromu, kobaltu. Zakres badania tarcia ślizgowego można rozszerzyć między innym przez wykonanie większej liczby sond pomiarowych i wykonanie badań w jeszcze szerszym zakresie obciążenia normalnego. Zaletą opracowanych metalowych sond jest możliwość ich dostosowywania do kolejnych innowacyjnych badań, które do tej pory niemożliwe były do wykonania za pomocą mikroskopów sił atomowych. Innym kierunkiem rozwoju dla metalowych sond są również pomiary właściwości elektrycznych i magnetycznych, które wykraczały poza zakres tej pracy.

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy potwierdziły tezę postawioną na jej początku. Metalowe sondy pomiarowe do AFM pozwoliły na otrzymanie sond o bardzo szerokim zakresie sztywności – od 2 N/m do 4000 N/m. Jednocześnie sondy te posiadały wymiary zbliżone do typowych sond krzemowych, a więc mogą być stosowane zamiennie z nimi. Przeprowadzone badania pokazały też ich przydatność metalowych sond do pomiarów tribologicznych. Wykonano badania tarcia z obciążeniem normalnym w zakresie od 10 μN do 2 mN. Wykorzystanie AFM do pomiarów z obciążeniem normalnym powyżej 1 mN było do tej pory bardzo rzadko przedstawiane w literaturze naukowej.

6. Wykaz literatury

- [1] Binnig, Quate, Gerber. Atomic force microscope. *Phys Rev Lett* 1986;56:930–3. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- [2] Cinar E, Sahin F, Yablon D. Development of a novel nanoindentation technique by utilizing a dual-probe AFM system. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2015;6:2015–27. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.205>.
- [3] Ferencz R, Sanchez J, Blümich B, Herrmann W. AFM nanoindentation to determine Young's modulus for different EPDM elastomers. *Polym Test* 2012;31:425–32. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.01.003>.
- [4] Matyka K, Matyka M, Mróz I, Zalewska-Rejdak J, Ciszewski A. An AFM study on mechanical properties of native and dimethyl suberimide cross-linked pericardium tissue. *Journal of Molecular Recognition* 2007;20:524–30. <https://doi.org/10.1002/jmr.855>.
- [5] Nirmalraj PN, Lutz T, Kumar S, Duesberg GS, Boland JJ. Nanoscale Mapping of Electrical Resistivity and Connectivity in Graphene Strips and Networks. *Nano Lett* 2011;11:16–22. <https://doi.org/10.1021/nl101469d>.
- [6] Jin X, Liu Y, Yang J. Design, characterization and evaluation of high performance 2.8μm pitch zero space microlens. *Opt Commun* 2011;284:2357–62. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.11.073>.
- [7] Bhushan Bharat. *Nanotribology and Nanomechanics*. Cham: Springer International Publishing; 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-51433-8>.
- [8] Oxford Instruments plc. What is Atomic Force Microscopy (AFM)? n.d. <https://afm.oxinst.com/outreach/atomic-force-microscopy> (accessed December 8, 2024).
- [9] Su C., Shi J., Hu Y., Hu S., Ma J. METHOD AND APPARATUS OF USING PEAK FORCE TAPPING MODE TO MEASURE PHYSICAL PROPERTIES OF A SAMPLE. US 10,663,483 B2, 2020.
- [10] Hu S, Mininni L, Hu Y, Erina N, Kindt J, Su C. High-speed atomic force microscopy and peak force tapping control. In: Starikov A, editor., 2012, p. 83241O. <https://doi.org/10.1117/12.928545>.
- [11] Vicary James. A pedant's (Christmas) guide to AFM probe terminology 2016. <https://www.nunano.com/blog/2016/12/12/a-pedants-christmas-guide-to-afm-probe-terminology> (accessed December 8, 2024).
- [12] Xu K, An Q, Li P. High-speed Atomic Force Microscope Technology: A Review. *Curr Nanosci* 2022;18:545–53. <https://doi.org/10.2174/1573413717666210706113844>.
- [13] Bhushan B, Palacio M, Kwak KJ. Thermally-treated Pt-coated silicon AFM tips for wear resistance in ferroelectric data storage. *Acta Mater* 2008;56:4233–41. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.04.052>.
- [14] Ma X, Zhu Y, Kim S, Liu Q, Byrley P, Wei Y, et al. Sharp-Tip Silver Nanowires Mounted on Cantilevers for High-Aspect-Ratio High-Resolution Imaging. *Nano Lett* 2016;16:6896–902. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02802>.

- [15] NanoAndMore USA Corp. AFM Probe Fabrication n.d. <https://www.nanoandmore.com/afm-probe-fabrication> (accessed November 28, 2024).
- [16] Akamine S, Quate CF. Low temperature thermal oxidation sharpening of microcast tips. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 1992;10:2307–10. <https://doi.org/10.1116/1.586059>.
- [17] Phil Russell, Oliver Krause. AFM Probe Manufacturing. Wykład 2008.
- [18] Walke P, Fujita Y, Peeters W, Toyouchi S, Frederickx W, De Feyter S, et al. Silver nanowires for highly reproducible cantilever based AFM-TERS microscopy: towards a universal TERS probe. *Nanoscale* 2018;10:7556–65. <https://doi.org/10.1039/C8NR02225A>.
- [19] Akiyama K, Eguchi T, An T, Fujikawa Y, Yamada-Takamura Y, Sakurai T, et al. Development of a metal–tip cantilever for noncontact atomic force microscopy. *Review of Scientific Instruments* 2005;76. <https://doi.org/10.1063/1.1865812>.
- [20] Tay ABH, Thong JTL. Fabrication of super-sharp nanowire atomic force microscope probes using a field emission induced growth technique. *Review of Scientific Instruments* 2004;75:3248–55. <https://doi.org/10.1063/1.1791321>.
- [21] Chen Y, Jiang L, Qian L. AFM probe for measuring $\sim 10^{-5}$ ultra-low friction coefficient: Design and application. *Friction* 2024;12:64–73. <https://doi.org/10.1007/s40544-022-0731-5>.
- [22] Michałowski M, Łuczak S. AFM cantilevers with spherical tip of millimeter size. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 2019;29:017002. <https://doi.org/10.1088/1361-6439/aaee56>.
- [23] Cespedes O, Luu A, Rhen F, Coey J. Fabrication of Magnetic Force Microscopy Tips via Electrodeposition and Focused Ion Beam Milling. *IEEE Trans Magn* 2008;44:3248–51. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2008.2002866>.
- [24] Ding X, Kuang B, Xiong C, Mao R, Xu Y, Wang Z, et al. A super high aspect ratio atomic force microscopy probe for accurate topography and surface tension measurement. *Sens Actuators A Phys* 2022;347:113891. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113891>.
- [25] Seewald LM, Sattelkow J, Brugger-Hatzl M, Kothleitner G, Frerichs H, Schwalb C, et al. 3D Nanoprinting of All-Metal Nanoprobes for Electric AFM Modes. *Nanomaterials* 2022;12:4477. <https://doi.org/10.3390/nano12244477>.
- [26] Wang H, Premachandran Nair R, Zou M, Larson PR, Pollack AL, Hobbs KL, et al. Friction Study of a Ni Nanodot-patterned Surface. *Tribol Lett* 2007;28:183–9. <https://doi.org/10.1007/s11249-007-9263-4>.
- [27] Kanaga Karuppiyah KS, Bruck AL, Sundararajan S. Evaluation of Friction Behavior and Its Contact-Area Dependence at the Micro- and Nano-Scales. *Tribol Lett* 2009;36:259–67. <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9483-x>.
- [28] Rocky Mountain Nanotechnology LLC. About us n.d. <https://www.rmnano.com/> (accessed November 20, 2024).

- [29] Bussmann E, Williams CC. Sub-10 nm lateral spatial resolution in scanning capacitance microscopy achieved with solid platinum probes. *Review of Scientific Instruments* 2004;75:422–5. <https://doi.org/10.1063/1.1641161>.
- [30] Weber J, Yuan Y, Kühnel F, Metzke C, Schätz J, Frammelsberger W, et al. Solid Platinum Nanoprobes for Highly Reliable Conductive Atomic Force Microscopy. *ACS Appl Mater Interfaces* 2023;15:21602–8. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c01102>.
- [31] Kolchuzhin VA, Sheremet E, Bhattacharya K, Rodriguez RD, Paul SD, Mehner J, et al. Mechanical properties and applications of custom-built gold AFM cantilevers. *Mechatronics* 2016;40:281–6. <https://doi.org/10.1016/j.mechatronics.2016.05.015>.
- [32] Rodriguez RD, Sheremet E, Müller S, Gordan OD, Villabona A, Schulze S, et al. Compact metal probes: A solution for atomic force microscopy based tip-enhanced Raman spectroscopy. *Review of Scientific Instruments* 2012;83. <https://doi.org/10.1063/1.4770140>.
- [33] Han G, Ahn H-S. Fabrication of tungsten probe for hard tapping operation in atomic force microscopy. *Ultramicroscopy* 2016;161:66–73. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.10.027>.
- [34] Zou J, Wang X, Bullen D, Ryu K, Liu C, Mirkin CA. A mould-and-transfer technology for fabricating scanning probe microscopy probes. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 2004;14:204–11. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/14/2/006>.
- [35] Lubner EJ, Olsen BC, Ophus C, Radmilovic V, Mitlin D. All-metal AFM probes fabricated from microstructurally tailored Cu–Hf thin films. *Nanotechnology* 2009;20:345703. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/34/345703>.
- [36] Hantschel T, Slesazeck S, Duhayon N, Xu M, Vandervorst W. Peel-off probe: a cost-effective probe for electrical atomic force microscopy. In: Vladimirsky Y, Coane PJ, editors., 2000, p. 50. <https://doi.org/10.1117/12.395612>.
- [37] Rasmussen JP, Tang PT, Sander C, Hansen O, Moller P. Fabrication of an all-metal atomic force microscope probe. *Proceedings of International Solid State Sensors and Actuators Conference (Transducers '97)*, vol. 1, IEEE; 2002, p. 463–6. <https://doi.org/10.1109/SENSOR.1997.613686>.
- [38] Hantschel T, Chow EM, Rudolph D, Shih C, Wong L, Fork DK. Stressed-metal NiZr probes for atomic force microscopy. *Microelectron Eng* 2003;67–68:803–9. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(03\)00142-4](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(03)00142-4).
- [39] Bhushan Bharat. *Principles and applications of tribology* 2013.
- [40] Muralidharan K, Vignesh V, Vignesh RV, Govindaraju M, Baghdad A, Narassima MS, et al. Comprehensive Overview of Nano, Micro, and Macro Tribometers in Practice. *J Bio Tribocorros* 2024;10:44. <https://doi.org/10.1007/s40735-024-00849-x>.
- [41] Korres S, Dienwiebel M. Design and construction of a novel tribometer with online topography and wear measurement. *Review of Scientific Instruments* 2010;81. <https://doi.org/10.1063/1.3449334>.
- [42] Varenberg M, Peressadko A, Gorb S, Arzt E, Mroczek S. Advanced testing of adhesion and friction with a microtribometer. *Review of Scientific Instruments* 2006;77. <https://doi.org/10.1063/1.2214692>.

- [43] Naka MH, Morita Y, Ikeuchi K. Influence of proteoglycan contents and of tissue hydration on the frictional characteristics of articular cartilage. *Proc Inst Mech Eng H* 2005;219:175–82. <https://doi.org/10.1243/095441105X34220>.
- [44] Song Q, Liu K, Sun W, Ye J. Dead Weight Microtribometer Calibration for Improved Tolerance to Transducer Crosstalk and Cantilever Torsion. *Tribol Lett* 2022;70:48. <https://doi.org/10.1007/s11249-022-01592-5>.
- [45] Zou M, Cai L, Wang H. Adhesion and friction studies of a nano-textured surface produced by spin coating of colloidal silica nanoparticle solution. *Tribol Lett* 2006;21:25–30. <https://doi.org/10.1007/s11249-005-9004-5>.
- [46] Song Y, Premachandran Nair R, Zou M, Wang YA. Adhesion and friction properties of micro/nano-engineered superhydrophobic/hydrophobic surfaces. *Thin Solid Films* 2010;518:3801–7. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.009>.
- [47] Wang H, Premachandran Nair R, Zou M, Larson PR, Pollack AL, Hobbs KL, et al. Friction Study of a Ni Nanodot-patterned Surface. *Tribol Lett* 2007;28:183–9. <https://doi.org/10.1007/s11249-007-9263-4>.
- [48] Funakoshi K, Tadokoro C, Clark IT, Okawa T, Taniguchi J, Sasaki S. Evaluation of ultraviolet-nanoimprint-lithography release agent properties by using TriboIndenter. *Microelectron Eng* 2015;141:150–4. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.02.007>.
- [49] Bhushan B, editor. *Nanotribology and Nanomechanics*. Cham: Springer International Publishing; 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-51433-8>.
- [50] Gnecco E, Meyer E, editors. *Fundamentals of Friction and Wear*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2007. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-36807-6>.
- [51] Huang J, Yan B, Faghihnejad A, Xu H, Zeng H. Understanding nanorheology and surface forces of confined thin films. *Korea-Australia Rheology Journal* 2014;26:3–14. <https://doi.org/10.1007/s13367-014-0002-8>.
- [52] Yamada S, Israelachvili J. Friction and Adhesion Hysteresis of Fluorocarbon Surfactant Monolayer-Coated Surfaces Measured with the Surface Forces Apparatus. *J Phys Chem B* 1998;102:234–44. <https://doi.org/10.1021/jp972875e>.
- [53] Oh DX, Shin S, Yoo HY, Lim C, Hwang DS. Surface forces apparatus and its applications for nanomechanics of underwater adhesives. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2014;31:1306–15. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0136-x>.
- [54] Lundgren SM, Ruths M, Danerlöv K, Persson K. Effects of unsaturation on film structure and friction of fatty acids in a model base oil. *J Colloid Interface Sci* 2008;326:530–6. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.05.068>.
- [55] Bhushan B, Sundararajan S. Micro/nanoscale friction and wear mechanisms of thin films using atomic force and friction force microscopy. *Acta Mater* 1998;46:3793–804. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00062-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00062-7).
- [56] Zhou X, Guo Y, Wang D, Xu Q. Nano friction and adhesion properties on Ti₃C₂ and Nb₂C MXene studied by AFM. *Tribol Int* 2021;153:106646. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106646>.

- [57] Gulbiński W, Suszko T, Pailharey D. High load AFM friction and wear experiments on V2O5 thin films. *Wear* 2003;254:988–93. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00304-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00304-1).
- [58] Gosvami NN, Filleter T, Egberts P, Bennewitz R. Microscopic Friction Studies on Metal Surfaces. *Tribol Lett* 2010;39:19–24. <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9508-5>.
- [59] Baboukani BS, Pitkar A, Ye Z, Nalam PC. Load-Dependent Friction Hysteresis for Graphitic Surfaces in *n*-Hexadecane. *Adv Mater Interfaces* 2022;9. <https://doi.org/10.1002/admi.202201249>.
- [60] Liu S-W, Wang H-P, Xu Q, Ma T-B, Yu G, Zhang C, et al. Robust microscale superlubricity under high contact pressure enabled by graphene-coated microsphere. *Nat Commun* 2017;8:14029. <https://doi.org/10.1038/ncomms14029>.
- [61] Garabedian NT, Khare HS, Carpick RW, Burris DL. AFM at the Macroscale: Methods to Fabricate and Calibrate Probes for Millinewton Force Measurements. *Tribol Lett* 2019;67:21. <https://doi.org/10.1007/s11249-019-1134-2>.
- [62] MinebeaMitsumi. Launching of World's Smallest Ball Bearings with Ultra-small Outer Diameter of 1.5 mm 2009. https://www.minebeamitsumi.com/english/news/press/2009/1184264_6002.html (accessed December 9, 2024).
- [63] Waits CM, McCarthy M, Ghodssi R. A Microfabricated Spiral-Groove Turbopump Supported on Microball Bearings. *Journal of Microelectromechanical Systems* 2010;19:99–109. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2009.2035525>.
- [64] McCarthy M, Waits CM, Ghodssi R. Dynamic Friction and Wear in a Planar-Contact Encapsulated Microball Bearing Using an Integrated Microturbine. *Journal of Microelectromechanical Systems* 2009;18:263–73. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2009.2013407>.
- [65] Hanrahan BM, Misra S, Beyaz MI, Feldman JH, Waits CM, Ghodssi R. An Adhesion-Dominated Rolling Friction Regime Unique to Micro-scale Ball Bearings. *Tribol Lett* 2014;56:215–21. <https://doi.org/10.1007/s11249-014-0401-5>.
- [66] Ghalichechian N, McCarthy M, Beyaz MI, Ghodssi R. Measurement and modeling of friction in linear and rotary micromotors supported on microball bearings. 2008 IEEE 21st International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, IEEE; 2008, p. 507–10. <https://doi.org/10.1109/MEMSYS.2008.4443704>.
- [67] Ghodssi R, Hanrahan B, Beyaz M. Microball bearing technology for MEMS devices and integrated microsystems. 2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, IEEE; 2011, p. 1789–94. <https://doi.org/10.1109/TRANSDUCERS.2011.5969887>.
- [68] Olaru DN, Stamate C, Dumitrascu A, Prisacaru G. New micro tribometer for rolling friction. *Wear* 2011;271:842–52. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.03.007>.
- [69] Oh D-S, Kang K-H, Kim H-J, Kim J-K, Won M-S, Kim D-E. Tribological characteristics of micro-ball bearing with V-shaped grooves coated with ultra-thin protective layers. *Tribol Int* 2018;119:481–90. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.11.014>.

- [70] Fritz T, Griepentrog M, Mokwa W, Schnakenberg U. Determination of Young's modulus of electroplated nickel. *Electrochim Acta* 2003;48:3029–35. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00370-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00370-0).
- [71] Furrer DU., Semiatin SL. *Fundamentals of modeling for metals processing* 2009:734.
- [72] Sadeghian H, Yang C-K, Goosen JFL, Bossche A, Staufer U, French PJ, et al. Effects of size and defects on the elasticity of silicon nanocantilevers. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 2010;20:064012. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/20/6/064012>.
- [73] Samsonov G V., editor. *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements*. Boston, MA: Springer US; 1968. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-6066-7>.
- [74] Heidelberg Instruments Mikrotechnik GmbH. Maskless Laser Lithography n.d. <https://heidelberg-instruments.com/core-technologies/maskless-laser-lithography/> (accessed November 28, 2024).
- [75] Milczarek M, Jarzabek DM, Jenczyk P, Bochenek K, Filipiak M. Novel paradigm in AFM probe fabrication: Broadened range of stiffness, materials, and tip shapes. *Tribol Int* 2023;180:108308. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108308>.
- [76] Jenczyk P, Gawrońska M, Dera W, Chrzanowska-Giżyńska J, Denis P, Jarzabek DM. Application of SiC particles coated with a protective Ni layer for production of Ni/SiC co-electrodeposited composite coatings with enhanced tribological properties. *Ceram Int* 2019;45:23540–7. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.063>.
- [77] Whittington Clive, Rose Ian, Lo William. *Nickel plating handbook*. Nickel Institute; 2022.
- [78] NANOSENSORS. Nanosensors Special Developments List n.d. <https://www.nanosensors.com/special-developments-list> (accessed November 26, 2024).
- [79] Clippard Instrument Laboratory Inc. Clippard n.d. <https://www.clippard.com/cms/wiki/1022-non-contact-proximity-sensor> (accessed November 25, 2024).
- [80] Tortonese M, Kirk M. Characterization of application-specific probes for SPMs. In: Michalske TA, Wendman MA, editors. vol. 3009, 1997, p. 53–60. <https://doi.org/10.1117/12.271229>.
- [81] Dziekoński C, Dera W, Jarzabek DM. Method for lateral force calibration in atomic force microscope using MEMS microforce sensor. *Ultramicroscopy* 2017;182:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2017.06.012>.
- [82] Nečas D, Klapetek P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Open Physics* 2012;10. <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>.
- [83] Ratajski J, Gilewicz A, Mydlowska K, Szparaga Ł. Inter-Relationship between Coating Micro/Nanostructure and the Tribological Performance of Zr–C Gradient Coatings. *Coatings* 2020, Vol 10, Page 1121 2020;10:1121. <https://doi.org/10.3390/COATINGS10111121>.
- [84] Szparaga Ł, Bartosik P, Gilewicz A, Mydlowska K, Ratajski J. Optimisation of mechanical properties of ZrC multilayer coatings. *Thin Solid Films* 2020;704:138016. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2020.138016>.

- [85] Gilewicz A, Mydlowska K, Ratajski J, Szparaga Ł, Bartosik P, Kochmański P, et al. Structural, mechanical and tribological properties of ZrC thin films deposited by magnetron sputtering. *Vacuum* 2019;169:108909. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2019.108909>.
- [86] Mikhlin NM, Lyapin KS. Hardness dependence of the coefficient of friction. *Soviet Physics Journal* 1970;13:317–21. <https://doi.org/10.1007/BF00818317>.
- [87] Mokhtar MOA. The effect of hardness on the frictional behaviour of metals. *Wear* 1982;78:297–304. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(82\)90240-X](https://doi.org/10.1016/0043-1648(82)90240-X).
- [88] Mani A, Aubert P, Mercier F, Khodja H, Berthier C, Houdy P. Effects of residual stress on the mechanical and structural properties of TiC thin films grown by RF sputtering. *Surf Coat Technol* 2005;194:190–5. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.06.017>.
- [89] Chrzanowska J, Kurpaska Ł, Giżyński M, Hoffman J, Szymański Z, Mościcki T. Fabrication and characterization of superhard tungsten boride layers deposited by radio frequency magnetron sputtering. *Ceram Int* 2016;42:12221–30. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.166>.
- [90] Chrzanowska-Giżyńska J, Denis P, Woźniacka S, Kurpaska Ł. Mechanical properties and thermal stability of tungsten boride films deposited by radio frequency magnetron sputtering. *Ceram Int* 2018;44:19603–11. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.208>.
- [91] Mościcki T, Psiuk R, Słomińska H, Levintant-Zayonts N, Garbiec D, Pisarek M, et al. Influence of overstoichiometric boron and titanium addition on the properties of RF magnetron sputtered tungsten borides. *Surf Coat Technol* 2020;390:125689. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125689>.
- [92] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res* 1992;7:1564–83.
- [93] Garabedian NT, Khare HS, Carpick RW, Burris DL. AFM at the Macroscale: Methods to Fabricate and Calibrate Probes for Millinewton Force Measurements. *Tribol Lett* 2019;67:21. <https://doi.org/10.1007/s11249-019-1134-2>.
- [94] Green CP, Lioe H, Cleveland JP, Proksch R, Mulvaney P, Sader JE. Normal and torsional spring constants of atomic force microscope cantilevers. *Review of Scientific Instruments* 2004;75:1988–96. <https://doi.org/10.1063/1.1753100>.
- [95] Sader JE, Chon JWM, Mulvaney P. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers. *Review of Scientific Instruments* 1999;70:3967–9. <https://doi.org/10.1063/1.1150021>.
- [96] Lindquist M, Wilhelmsson O, Jansson U, Wiklund U. Tribofilm formation and tribological properties of TiC and nanocomposite TiAlC coatings. *Wear* 2009;266:379–87. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.04.046>.
- [97] Tang J, Feng L, Zabinski JS. The effects of metal interlayer insertion on the friction, wear and adhesion of TiC coatings. *Surf Coat Technol* 1998;99:242–7. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00570-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00570-7).

- [98] Meng QN, Wen M, Mao F, Nedfors N, Jansson U, Zheng WT. Deposition and characterization of reactive magnetron sputtered zirconium carbide films. *Surf Coat Technol* 2013;232:876–83. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2013.06.116>.
- [99] Craciun D, Socol G, Lambers E, McCumiskey EJ, Taylor CR, Martin C, et al. Optical and mechanical properties of nanocrystalline ZrC thin films grown by pulsed laser deposition. *Appl Surf Sci* 2015;352:28–32. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.076>.
- [100] Xie H, Mead J, Wang S, Huang H. The effect of surface texture on the kinetic friction of a nanowire on a substrate. *Sci Rep* 2017;7:44907. <https://doi.org/10.1038/srep44907>.
- [101] Zhou Y, Zhu H, Zhang W, Zuo X, Li Y, Yang J. Influence of surface roughness on the friction property of textured surface. *Advances in Mechanical Engineering* 2015;7:168781401456850. <https://doi.org/10.1177/1687814014568500>.
- [102] Hussain F, Ali A. Elastic and plastic properties of Soda Lime Glass by micro-indentation. *Key Eng Mater* 2010;442:294–300. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.442.294>.
- [103] Sun ML, Peng HB, Duan BH, Liu FF, Du X, Yuan W, et al. Comparison of hardness variation of ion irradiated borosilicate glasses with different projected ranges. *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 2018;419:8–13. <https://doi.org/10.1016/J.NIMB.2018.01.017>.
- [104] Ryu S-S, Kim H-T, Kim J, Kim S. Characterization of mechanical properties of BaTiO₃ ceramic with different types of sintering aid by nanoindentation. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 2009:811–4.
- [105] Wei L, Liu X, Zheng S, Hu N, Chen M, Lv X. Micromechanical and tribological behavior of titanium matrix composites reinforced with graphene oxide. *Mater Chem Phys* 2021;269:124763. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.124763>.
- [106] Rada S, Zhang J, Rada R, Culea E. Advanced zirconia ceramics stabilized with yttria and magnesia: Structure and Vickers microhardness. *J Mech Behav Biomed Mater* 2022;134:105425. <https://doi.org/10.1016/J.JMBBM.2022.105425>.
- [107] Bowden FP, Tabor D. *The Friction and Lubrication of Solids*. Oxford University PressOxford; 2001. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198507772.001.0001>.
- [108] Efrén Díez Jiménez. ULTRA-EFFICIENT WIRELESS POWERED MICRO-ROBOTIC JOINT FOR HEALTH APPLICATIONS n.d.
- [109] Samsel MJ, Chańko A, Michałowski M, Fernandez-Munoz M, Diez-Jimenez E. Tribological Characterization of Micro Ball Bearings with and without Solid-State Lubrication. *Micromachines (Basel)* 2023;14:1775. <https://doi.org/10.3390/mi14091775>.

7. Spis rysunków

Rysunek 1. Schemat mikroskopu sił atomowych.	12
Rysunek 2. Typowa sonda pomiarowa.	16
Rysunek 3. Schemat procesu fotolitografii.	21
Rysunek 4. Proces wytwarzania sond krzemowych.	22
Rysunek 5. Wytwarzanie sond z azotku krzemu.	24
Rysunek 6. Rysunki zaczerpnięte ze strony internetowej Rocky Mountains Nanotechnology.	27
Rysunek 7. Schemat procesu wytwarzania metalowych sond.	36
Rysunek 8. Schemat belki pomiarowej z zaznaczonymi wymiarami.	38
Rysunek 9. Zdjęcia miedzianych podłoży.	45
Rysunek 10. Chropowatość miedzianego podłoża.	46
Rysunek 11. Rysunek pierwszego projektu pierwszej warstwy.	47
Rysunek 12. Rysunki przedstawiające proces fotolitografii.	48
Rysunek 13. Wyniki badań procesu naświetlania pierwszej warstwy. Zdjęcia z mikroskopu optycznego.	50
Rysunek 14. Ostrza pomiarowe otrzymane w czasie badań. Zdjęcia SEM.	52
Rysunek 15. Schemat procesu elektroosadzania.	54
Rysunek 16. Pierwsza warstwa z niklu na zdjęciach z mikroskopu optycznego.	55
Rysunek 17. Srebrne sondy uzyskane z roztworu SCANDIA 360.	56
Rysunek 18. Badanie osadzania srebra z roztworu NB Semiplat Au 100. Zdjęcia z mikroskopu optycznego.	57
Rysunek 19. Zdjęcia podłoży z nieprawidłowo osadzonym złotem.	58
Rysunek 20. Pierwszy projekt drugiej warstwy.	58
Rysunek 21. Zdjęcia płytka w czasie fotolitografii drugiej warstwy.	60
Rysunek 22. Bardzo grube warstwy niklu.	61
Rysunek 23. Proces usuwania materiału podłoża.	63
Rysunek 24. Uchwyt na sondy w mikroskopie sił atomowych FlexAFM w IPPT PAN.	65
Rysunek 25. Zdjęcia SEM sond z odspojoną pierwszą warstwą.	66
Rysunek 26. Kolejne iteracje projektu pierwszej warstwy.	67
Rysunek 27. Porównanie kształtów łączników.	67
Rysunek 28. Ciśnieniowy system pomiaru odległości do podłoża.	69
Rysunek 29. Przesunięcie drugiej warstwy rezystu względem pierwszej warstwy. Zdjęcie z mikroskopu optycznego.	70

Rysunek 30. Metalowe sondy w pudełku adhezyjnym.	71
Rysunek 31. Rezyst uszkodzony w czasie indentacji, zdjęcia z mikroskopu optycznego.	72
Rysunek 32. Testy porównawcze metod kalibracji sztywności sondy.....	76
Rysunek 33. Schematyczny rysunek pokazujący konieczność kalibracji parametru „sensitivity”.	78
Rysunek 34. Siłomierze stosowane do wyznaczania LFCC.....	79
Rysunek 35. Ostateczny schemat procesu wytwarzania całkowicie metalowych sond AFM.	80
Rysunek 36. Metalowe sondy o kulistych ostrzach. Zdjęcia z SEM.....	81
Rysunek 37. Nieprawidłowo wykonane ostrza metalowych sond. Zdjęcia z SEM.	82
Rysunek 38. Widoczne odbicie wpływów po.....	82
Rysunek 39. Sonda pomiarowa wykonana z niklu – sonda A.....	83
Rysunek 40. Sonda pomiarowa wykonana z niklu – sonda B.....	83
Rysunek 41. Sonda pomiarowa wykonana z niklu – sonda C.....	84
Rysunek 42. Sonda pomiarowa wykonana ze złota.	86
Rysunek 43. Sonda pomiarowa wykonana ze srebra.	87
Rysunek 44. Sonda pomiarowa wykonana z niklu.....	88
Rysunek 45. Sonda z niklu nad próbką kalibracyjną.....	89
Rysunek 46. Przykładowy wykres z pomiaru grubości warstwy.	95
Rysunek 47. Procedura klejenia kulek do sond.	98
Rysunek 48. Przykład kalibracji sondy z kulką, zdjęcia z SEM.	99
Rysunek 49. Pętla tarcia z zaznaczonymi kluczowymi parametrami.....	102
Rysunek 50. Okno programu do analizy pętli tarcia.	102
Rysunek 51. Wyniki pomiarów współczynnika tarcia dla materiałów supertwardych.....	103
Rysunek 52. Wyniki pomiarów współczynnika tarcia dla ZrC.....	103
Rysunek 53. Wyniki pomiarów współczynnika tarcia dla obciążenia 1 mN.	104
Rysunek 54. Badane łożyska toczne. Rysunki nie są w skali.....	109
Rysunek 55. Zdjęcia łożysk z mikroskopu optycznego.	111
Rysunek 56. Geometria pomiaru, kulki i belki w czasie badań łożyska kulkowego.	112
Rysunek 57. Sonda AFM do badań łożyska kulkowego.	113
Rysunek 58. Kalibracja sondy do badań łożyska kulkowego.	113
Rysunek 59. Przykładowy pomiar momentu hamowania dla pojedynczego łożyska.	115
Rysunek 60. Przykładowy pomiar momentu hamowania podwójnego łożyska.	115
Rysunek 61. Sygnał deflection w czasie pomiaru momentu hamowania.....	116
Rysunek 62. Interpretacja danych sygnału "deflection".....	120

8. Spis tabel

Tabela 1. Parametry dostępnych platynowych sond firmy Rocky Mountain Nanotechnology.	28
Tabela 2. Typowe parametry sond AFM.	37
Tabela 3. Teoretyczne parametry sond z niklu o częstotliwości rezonansowej około 80 kHz.	39
Tabela 4. Teoretyczne parametry sond z niklu do pomiarów kontaktowych.	40
Tabela 5. Teoretyczne parametry super sztywnych sond z niklu.	40
Tabela 6. Teoretyczne parametry sond ze srebra o częstotliwości rezonansowej około 80 kHz.	41
Tabela 7. Teoretyczne parametry sond ze srebra do pomiarów kontaktowych.	41
Tabela 8. Teoretyczne parametry super sztywnych sond ze srebra.	42
Tabela 9. Teoretyczne parametry sond ze złota o częstotliwości rezonansowej około 80 kHz.	42
Tabela 10. Teoretyczne parametry sond ze złota do pomiarów kontaktowych.	43
Tabela 11. Teoretyczne parametry super sztywnych sond ze złota.	43
Tabela 12. Porównanie metod wyznaczania sztywności belki.	77
Tabela 13. Parametry niklowych sond.	84
Tabela 14. Wyniki badania współczynnika tarcia pierwszą sondą z niklu.	89
Tabela 15. Wyniki badania współczynnika tarcia drugą sondą z niklu.	90
Tabela 16. Parametry próbek ZrC zmierzone na Politechnice Koszalińskiej.	94
Tabela 17. Parametry próbek ZrC zmierzone w IPPT PAN.	95
Tabela 18. Parametry wytwarzania supertwardych warstw.	96
Tabela 19. Parametry próbek supertwardych materiałów zmierzone w IPPT PAN.	96
Tabela 20. Wyniki wyznaczenia sztywności sond z kulkami do pomiarów tarcia.	100
Tabela 21. Wyniki wyznaczenia parametru „sensitivity” dla sond z kulkami do pomiarów tarcia.	100
Tabela 22. Wyniki wyznaczenia parametru LFCC dla sond z kulkami do pomiarów tarcia.	100