

Politechnika Gdańska

Wydział Chemiczny

Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej

Rozprawa doktorska

**Dynamiczna spektroskopia impedancyjna w mikroskopowej analizie  
powierzchni metalicznych**

mgr inż. Mateusz Tobiszewski

Promotor: prof. dr hab. inż. Kazimierz Darowicki

Gdańsk, 2014

Składam serdeczne podziękowania

Prof. dr hab. inż. Kazimierzowi Darowickiemu  
za życzliwość, wsparcie i opiekę naukową

Koleżankom i Kolegom z Katedry za życzliwość  
i miłą atmosferę pracy

Rodzicom, Narzeczonej oraz najbliższym za wsparcie i umożliwienie rozwoju

## Streszczenie

W pracy przedstawiono możliwość zastosowania dynamicznej spektroskopii impedancyjnej do pomiaru lokalnej impedancji z wykorzystaniem mikroskopu AFM. Kontakt sondy mikroskopu z próbką jest układem dynamicznym, który ulega ciągłym zmianom. Skanowanie powierzchni, zmiana docisku sondy, czy nawet dryft skanera piezoelektrycznego powodują zmianę geometrii kontaktu sonda-próbka. W związku z tym klasyczna odmiana pomiaru impedancji z sekwencyjną generacją częstotliwości może być zastosowana w ograniczonym zakresie. Dynamiczna spektroskopia impedancyjna umożliwia pokonanie ograniczeń związanych z brakiem stacjonarności układu i pomiar impedancji w trakcie ruchu sondy. Dzięki temu możliwe jest mapowanie impedancyjne, prowadzone w trakcie obrazowanie topografii. Prowadzenie obu pomiarów równocześnie zapewnia dokładną korelację zarejestrowanych obrazów.

Ważnym, lecz pomijanym do tej pory aspektem pomiarów elektrycznych z wykorzystaniem mikroskopu AFM jest wpływ twardości podłoża na rejestrowane wyniki. Pomiar impedancji w trakcie zmieniającego się docisku sondy do próbki pozwala uniezależnić wyniki od siły, i zarazem od powierzchni kontaktu. Wprowadzono pojęcie "kontaktu zerowego". Jest to pojęcie czysto teoretyczne, określające moment zetknięcia sondy z próbką, w którym wywierana siła wynosi 0. Impedancję "kontaktu zerowego" oblicza się poprzez ekstrapolację zależności impedancji od docisku do nacisku równego 0. Przeprowadzenie tej operacji dla różnych materiałów umożliwia ich porównanie.

Przedstawione zostały wyniki pomiarów dynamicznej spektroskopii impedancyjnej w trybie mapowania, w funkcji docisku oraz przy zmiennej polaryzacji. Klasyczna odmiana spektroskopii impedancyjnej została wykorzystana do pomiarów prowadzonych na próbkach podatnych na korozję międzykrystaliczną.

## Spis treści

1. Wprowadzenie .....	6
2. Mikroskopia ze skanującą sondą .....	7
2.1. Budowa oraz tryby pracy mikroskopu ze skanującą sondą .....	9
2.2. Tryb kontaktowy .....	13
2.3. Tryb bezkontaktowy .....	14
2.4. Tryb półkontaktowy .....	15
2.5. Obrazowanie powierzchni .....	15
3. Mechanika dźwigni .....	16
3.1. Zależność pomiędzy siłą oddziaływania a odległością .....	20
3.2. Krzywa obciążania i krzywa odciążania .....	24
3.3. Dobór sondy .....	27
4. Pomiary elektryczne .....	28
4.1. Pomiary elektryczne w trybie SPM .....	29
4.2. Pomiary impedancyjne w trybie SPM .....	33
4.2. Dynamiczna spektroskopia impedancyjna .....	34
4.3. Analiza sygnału odpowiedzi .....	37
5. Cel i zakres pracy .....	40
6. Metodyka i materiały .....	41
6.1. Materiały .....	41
6.2. Spektroskopia Impedancyjna (IS) w trybie SPM .....	43
6.3. Dynamiczna Spektroskopia Impedancyjna (DIS) w trybie SPM .....	44
7. Wyniki i dyskusja .....	48
7.1. Tworzenie map rezystancyjnych za pomocą techniki Dynamicznej Spektroskopii Impedancyjnej .....	48
7.2. Wpływ twardości podłoża na uzyskiwane wyniki pomiarów impedancyjnych .....	51

7.3. Wpływ polaryzacji na uzyskiwane wyniki pomiarów impedancyjnych .	62
7.4. Badanie korozji międzykrystalicznej metodą Spektroskopii Impedancyjnej na stali AISI 304 .....	67
7.5. Badanie korozji międzykrystalicznej metodą Spektroskopii Impedancyjnej na stopie aluminium AA 2024 i AA 2024-T3.....	71
8. Podsumowanie.....	79
9. Dorobek naukowy .....	81
10. Bibliografia .....	83

## 1. Wprowadzenie

Od wieków ludzkość dążyła do poznania świata niewidzialnego gołym okiem. Rozdzielczość ludzkiego oka wynosi 0.1-0.2 mm przy odległości od obserwowanego obiektu 25 cm (Kelsall i in. 2008). Chęć obserwacji obiektów niewielkich rozmiarów zmusiła człowieka do skonstruowania pierwszych przyrządów optycznych, umożliwiających kilkukrotne powiększenie obrazu. Konstruowane w późniejszym czasie mikroskopy świetlne osiągnęły granicę rozdzielczości wynikającą ze wzoru:

$$r = \frac{0,61\lambda}{\mu \sin\alpha} , \quad (1)$$

gdzie  $\lambda$  jest długością fali promieniowania,  $\mu$  - współczynnikiem załamania ośrodka oraz  $\alpha$  - połową kąta apertury soczewki obiektywowej. Zgodnie z powyższym wzorem rozdzielczość można poprawić stosując wiązkę światła o małej długości fali, np. ultrafioletowego, oraz zanurzając badany obiekt wraz z obiektywem do cieczy o wysokim współczynniku załamania  $\mu$ . Przy zastosowaniu odpowiedniej cieczy oraz wiązki światła możliwe jest uzyskanie rozdzielczości 0.2  $\mu\text{m}$  (Murphy, 2001). Stanowi to granicę możliwości mikroskopów świetlnych.

W celu dalszej poprawy rozdzielczości konieczna była zmiana wiązki promieniowania ze świetlnej, na wiązkę elektronów. Długość fali elektronów jest znacznie krótsza od fali świetlnej, jednak zasada działania mikroskopów elektronowych jest podobna do mikroskopów świetlnych. Wiązka elektronów, emitowanych przez katodę i przyspieszanych w silnym polu elektrycznym jest formowana i skupiana przez soczewki magnetyczne lub elektryczne (Clarke i Eberhardt, 2002). Za pomocą modulacji soczewek możliwe jest skanowanie badanej powierzchni, dzięki czemu uzyskiwane są obrazy wysokiej rozdzielczości relatywnie dużych obszarów. Ze względu na silną interakcję elektronów z powietrzem, do prawidłowej pracy mikroskopu wymagana jest próżnia. Ze względu na rodzaj oddziaływań elektron-próbka można wyróżnić wiele technik pomiarowych opartych na sygnałach mierzonych po zderzeniu

elektronu z próbką. Możliwa jest rejestracja elektronów wtórnych, elektronów wstecznie rozproszonych, promieniowania rentgenowskiego czy elektronów Augera (Kelsall i in. 2008). Mikroskopy elektronowe prócz obrazowania powierzchni, po zastosowaniu odpowiednich przystawek, mogą wykonywać analizę składu chemicznego próbki, co jest ich główną zaletą. Teoretyczna rozdzielczość uzyskiwanych obrazów jest na poziomie 0.1 nm (Murphy, 2001). Pewnego rodzaju wadą mikroskopii elektronowej jest fakt, że próbki muszą być wykonane z materiału przewodzącego. W celu obserwacji materiałów nieprzewodzących, napylana jest na nie cienka warstwa złota.

Kolejnym krokiem w kierunku obrazowania coraz mniejszych struktur było opracowanie technik mikroskopowych ze skanującą sondą (scanning probe microscopy - SPM). W przeciwieństwie do wspomnianych wcześniej metod, w technice SPM nie wykorzystuje się wiązki promieniowania. Do obrazowania powierzchni stosuje się różnego rodzaju sondy, które oddziałują z próbką. Na podstawie interakcji sonda-próbka odwzorowywany jest profil powierzchni.

## **2. Mikroskopia ze skanującą sondą**

W roku 1981 Binnig i Rohrer (Binnig i in., 1982) podjęli pracę nad zjawiskiem tunelowania. Szybko okazało się, że przy zmianie położenia sondy nad próbką, prąd tunelowy może być wykorzystany do obrazowania materiałów. Ich praca okazała się tak ważna, że po bardzo krótkim czasie, w 1986 roku uzyskali nagrodę Nobla. W trakcie badań pokazali, że po umieszczeniu wolframowej igły w odległości kilku Angströmów od przewodzącego podłoża oraz przyłożeniu niewielkiej różnicy potencjałów, między igłą a podłożem przepływa prąd tunelowy. Okazało się, że prąd tunelowy zależy wykładniczo od odległości emiter-powierzchnia, więc zmiany dystansu o 1 Angstrom powodują mierzalną zmianę prądu. Rozdzielczość pozioma była rzędu kilku Angströmów. Mikroskop wykorzystujący do obrazowania powierzchni prąd tunelowy nazwano Skaningowym Mikroskopem Tunelowym (STM). Prąd tunelowy zależy od pracy wyjścia

dlatego mikroskopia STM stwarza możliwość analizy powierzchni. Poprawna praca wymaga komory próżniowej z próżnią rzędu  $10^{-6}$  Tora.

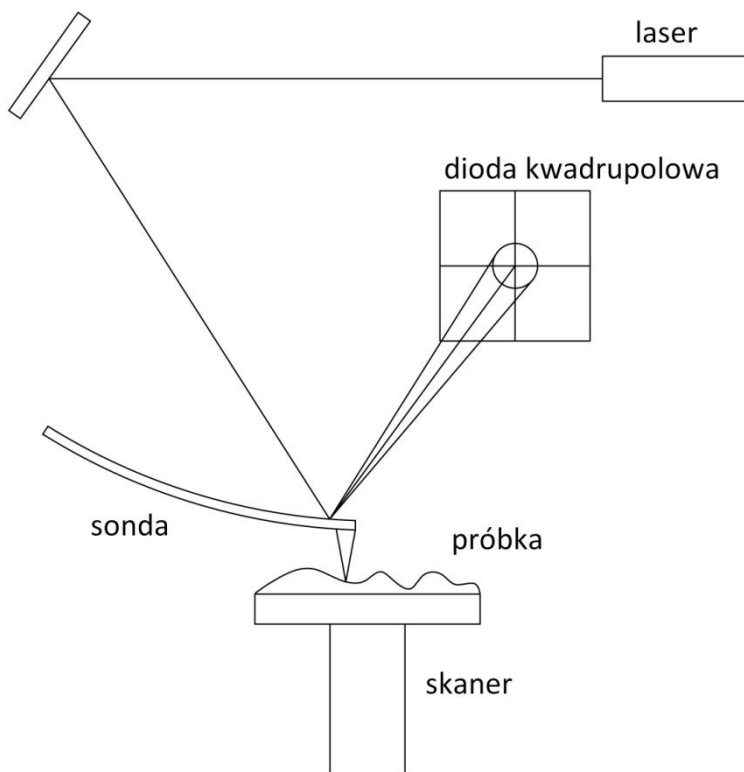
Pomimo wysokiej rozdzielczości jaką daje STM, miał on jedną podstawową wadę. Badane próbki musiały przewodzić prąd elektryczny. Binnig i Quate (Binnig i in., 1986) postanowili wstawić ostro zakończoną od dołu dźwignię między igłę mikroskopu, a podłoże. W trakcie skanowania, dźwignia ugięła się w zależności od sił jakimi oddziaływała na nią powierzchnia. Od góry dźwignia była pokryta metalem, zatem możliwa była detekcja jej ruchów za pomocą STM. Tak skonstruowane urządzenie nazwane zostało mikroskopem sił atomowych (Atomic Force Microscopy - AFM), jako że miało wykrywać siły oddziaływań w skali atomowej. Najważniejsza była jednak możliwość skanowania powierzchni zarówno materiałów przewodzących jak i izolatorów. AFM był pierwszym urządzeniem oferującym blisko atomową rozdzielczość, które nie wymagało próżni.

Od czasów pierwszego mikroskopu AFM konstrukcja przeszła wiele modyfikacji, między innymi zmieniono układu detekcji ruchów dźwignienki. Kalibracja ruchomej dźwigni oraz części zawierającej STM przysparzało wiele problemów, a obecność licznych elementów piezoelektrycznych była źródłem wielu nakładających się histerez. Dodatkowo pracujący w powietrzu mikroskop tunelowy nie był tak dokładny jak mikroskop pracujący w próżni. Rozwiązaniem tych problemów był system detekcji zaproponowany w 1988 roku przez Meyer'a i Amer'a (Meyer i Amer, 1988). Promień lasera padał na wierzch dźwigni, a po odbiciu na detektor kwadрупolowy. Dźwignia zmieniała amplitudę drgań w zależności od sił jakie akurat na nią oddziaływały. Powodowało to odbicie lasera pod różnymi kątami i w konsekwencji oświetlane były różne obszary detektora. Taki system detekcji był prosty w realizacji i miał dobry stosunek sygnału do szumu. W obecnych czasach używa się mikroskopów SPM opartych na tych samych zasadach, ale dostępnych jest wiele różnych odmian. Możliwe jest badanie m.in. własności magnetycznych, elektrycznych, termicznych, czy mechanicznych próbki równoległe z topografią.



## 2.1. Budowa oraz tryby pracy mikroskopu ze skanującą sondą

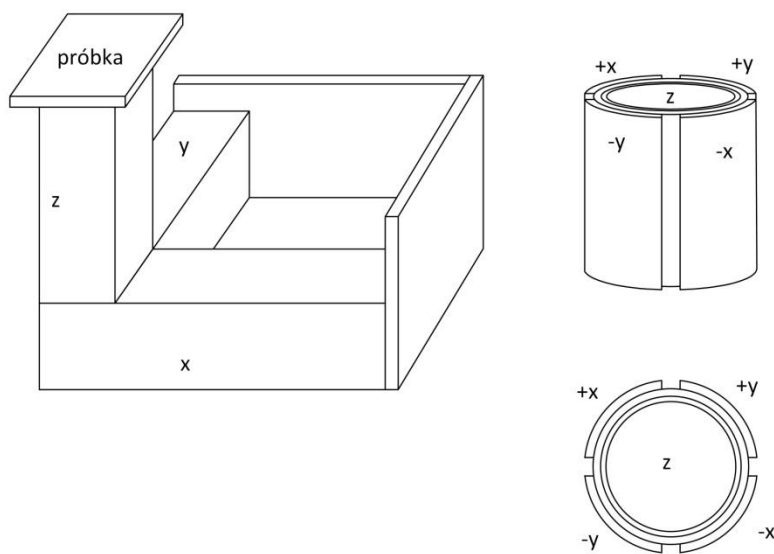
Trzema podstawowymi elementami mikroskopu AFM są: sonda skanująca, skaner piezoelektryczny oraz laserowy system detekcji ruchu sondy (Schönherr i Vancso, 2010). Zostały one zaznaczone na rysunku 1. Skaner piezoelektryczny, w zależności od producenta, wykonywany jest w dwóch wariantach. Pierwszym z nich są umieszczone prostopadle względem siebie trzy elementy piezoelektryczne. Polaryzacja, a co za tym idzie zmiana długości każdego z nich odpowiada za ruch skanera w jednym z kierunków X, Y, Z. W drugim wariantie skaner jest wykonany w postaci tuby podzielonej wzdłuż swojej osi na cztery części (cztery elementy piezoelektryczne). Pary przeciwległych elementów odpowiedzialne są za zginanie tuby w kierunku X lub Y. Do obu elementów z pary przykładana jest odwrotna polaryzacja, co powoduje wydłużenie jednego i skrócenie drugiego z nich. W ten sposób możliwy jest ruch wolnego końca skanera po powierzchni sferycznej. Kompensacja odchylenia od płaszczyzny XY dokonywana jest poprzez odpowiednie wydłużenie skanera w kierunku Z. Za ruch w pionie odpowiedzialny jest element piezoelektryczny umieszczony wewnątrz tuby. Rozwiązanie takie, choć jest trudniejsze do realizacji, pozwala osiągnąć większy zakres ruchu skanera (Habibullah i in., 2013). Oba rozwiązania zostały schematycznie przedstawione na rysunku 2.



Rysunek 1. Schemat budowy mikroskopu AFM.

Sonda skanująca jest to belka krzemowa lub z azotku krzemu. Jej długość na ogół oscyluje wokół  $100\ \mu\text{m}$ , szerokość to kilkanaście, a grubość kilka mikrometrów. Przy wolnym końcu belki, na spodniej stronie umieszczone jest ostrze skanujące. Ma ono na ogół kształt piramidy lub stożka o wysokości około  $10\ \mu\text{m}$ . Promień ostrza, w zależności od potrzeby może mieć od 1 do kilkuset nanometrów. Wymiary, kształt i rodzaj materiału z którego jest wykonana sonda mają wpływ na stałą sprężystości belki, a co za tym idzie na zakres sił wywieranych przez ostrze sondy na powierzchnię próbki oraz na dokładność pomiaru siły. Ostrze oraz spodnia strona sondy mogą zostać pokryte cienką warstwą metalu, materiału magnetycznego, związku chemicznego, dzięki czemu możliwe jest mierzenie oddziaływań sonda-próbka różnego pochodzenia. Wierzchnia strona przeważnie pokrywana jest złotem, aby lepiej odbijała promień lasera, który jest elementem systemu detekcji ruchu sondy (Butt i in., 2005)

Układ wykrywający wychylenie/ugięcie sondy składa się z lasera oświetlającego wierzchnią stronę sondy oraz diody kwadrupolowej mierzącej natężenie lasera w każdej swojej ćwiartce. Przyjmuje się, że sonda nie jest wygięta w żadną stronę, jeżeli suma natężenia w dwóch górnych ćwiartkach jest taka sama jak w dwóch dolnych oraz prawej strony takie samo jak lewej. Ruch sondy w kierunku pionowym mierzony jest przez stosunek sygnału w górnej i dolnej części diody. Skręcenie belki, na przykład na skutek siły tarcia o powierzchnię powoduje przesunięcie plamki lasera w kierunku prawej lub lewej części detektora (Schönherr i Vancso, 2010).

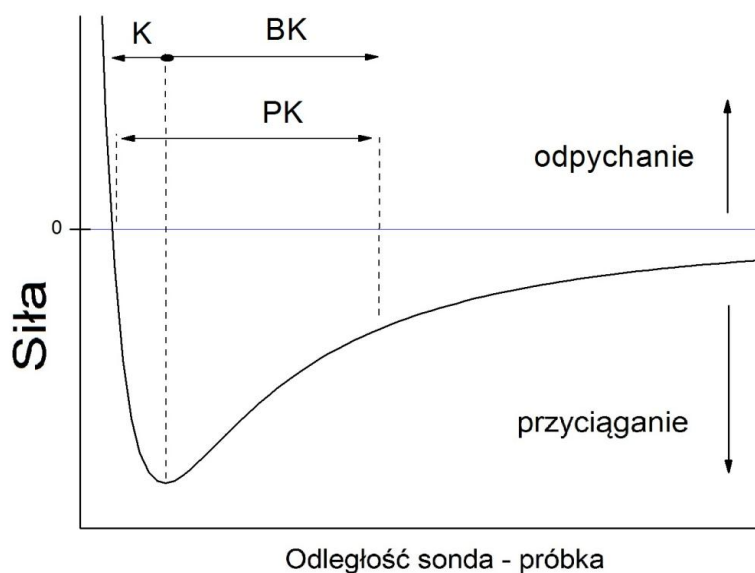


Rysunek 2. Skaner piezoelektryczny oparty o sztywną ramę (po lewej) oraz skaner piezoelektryczny w postaci tuby (po prawej).

Wszystkie trzy elementy są sprzężone ze sobą za pomocą układu sterującego, który na bieżąco sprawdza pozycję sondy oraz jej ugięcie i dostosowuje do założonych wymagań. W przeciwieństwie do mikroskopu STM, którego zastosowanie ograniczone jest do próbek przewodzących, za pomocą mikroskopu AFM można obrazować powierzchnię również półprzewodników i izolatorów. Wynika to z faktu, że w mikroskopie AFM sonda oddziałuje z powierzchnią próbki poprzez siły między atomami obu ciał.

W zależności od odległości ostrza sondy od próbki, siły mogą być dodatnie lub ujemne. Wynika to z wykresu potencjału Lennarda-Jonesa w funkcji odległości  $r$  dwóch atomów oraz jego pochodnej, czyli wykresu siły w funkcji odległości (Sarid, 2007).

W miarę zbliżania się dwóch ciał lub atomów zaczynają one ze sobą oddziaływać. Z początku przeważają siły przyciągające, które są proporcjonalne do  $r^{-6}$ , lecz wraz ze zmniejszaniem się odległości coraz większą rolę odgrywają siły odpychające, proporcjonalne do  $r^{-12}$ . W miejscu, gdzie potencjał jest najniższy, siły przyciągania i odpychania równoważą się. Dalsze zbliżenie atomów powoduje gwałtowny wzrost siły wypadkowej w kierunku odpychania. Wiąże się to z odpychaniem chmur elektronowych obu atomów (Kalinin i in., 2005).



Rysunek 3. Wykres zależności siły od odległości wraz z zaznaczonymi trybami pracy mikroskopu AFM: tryb kontaktowy (K), półkontaktowy (PK) i bezkontaktowy (BK).

Korzystając z zależności siły od odległości można przedstawić trzy tryby pracy mikroskopu: tryb półkontaktowy (PK), bezkontaktowy (BK) i kontaktowy (K). Zakresy te zostały orientacyjnie zaznaczone na rysunku 3.

## 2.2. Tryb kontaktowy

Podczas pracy mikroskopu AFM w trybie kontaktowym, ostrze sondy jest w bezpośrednim kontakcie z badaną powierzchnią. Stała siłowa dźwigni musi być mniejsza od stałej siłowej wiązań między atomami próbki, w przeciwnym razie powierzchnia ulegałaby deformacji podczas skanowania. Jeżeli dźwignia nie jest zbyt sztywna, ugina się podczas przesuwania po powierzchni próbki i umożliwia odwzorowanie powierzchni. Jeśli zastosowana dźwignia będzie zbyt sztywna, może powodować zarysowanie lub nawet zniszczenie próbki. Niekiedy wykorzystywane jest to przy tzw. litografii siłowej, czyli rysowaniu wzoru na próbce poprzez mechaniczną deformację określonych miejsc. Oprócz elektrostatycznych sił odpychania w trybie kontaktowym działają również siły kapilarne, wynikające z obecności na powierzchni próbki cienkich warstewek wody. Dotyczy to pomiarów w warunkach otoczenia (Cappella i Dietler, 1999).

Skanowanie odbywa się w jednym z dwóch trybów: trybie stałej siły lub stałej wysokości. W tym pierwszym sonda przesuwa się po powierzchni przy stałej sile. Przed pomiarem ustalana jest siła docisku ostrza sondy do powierzchni, a podczas skanowania pętla sprzężenia zwrotnego steruje ruchem skanera w górę i w dół, aby siła była na stałym poziomie. W tym trybie obraz powierzchni generowany jest na podstawie zapisu pozycji skanera w kierunku Z. Takie rozwiązanie pozwala obrazować powierzchnie o relatywnie dużych zmianach wysokości, lecz jest czasochłonne.

W trybie stałej wysokości utrzymywana jest stała odległość między powierzchnią próbki a sondą. Podczas skanowania belka z ostrzem ugina się na nierównościach powierzchni i rejestrowany jest sygnał wychylenia na diodzie kwadrupolowej. Obraz powierzchni odtwarzany jest na podstawie zmian ugięcia belki. Zatem podczas skanowania zmienia się siła docisku sondy do próbki i należy uważać, by nie zniekształcić powierzchni. Tryb stałej wysokości jest szybki i pozwala na wielokrotne skanowanie powierzchni w krótkim czasie. Dzięki temu możliwe jest obrazowanie zmian zachodzących na powierzchni w trakcie pomiaru (Brown i in., 2013). Niestety przy zbyt dużych różnicach

wysokości powierzchni sonda łatwo może ulec zniszczeniu (Brydson i Hammond, 2005).

### **2.3. Tryb bezkontaktowy**

Tryb bezkontaktowy został opracowany w 1987 roku (Martin i in. 1987). W tym trybie sonda umieszczana jest nad badaną powierzchnią i wprowadzana w drgania o częstotliwości bliskiej częstotliwości rezonansowej. Odległość sonda-próbka jest nieco większa niż amplituda drgań belki. Oddziaływanie ostrza sondy z próbką powoduje przesunięcie częstotliwości rezonansowej oraz zmianę amplitudy drgań. Podczas skanowania pętla sprzężenia zwrotnego kontroluje wysokość sondy nad powierzchnią, aby utrzymać amplitudę i częstotliwość na stałym poziomie. W takim układzie ostrze sondy teoretycznie nie dotyka powierzchni, a obraz jest generowany na podstawie informacji o pozycji skanera. Zaletą trybu bezkontaktowego jest możliwość obrazowania materiałów bardzo miękkich. Niestety, bardzo słabe oddziaływanie z badanym obiektem niesie ze sobą ryzyko, że różnego rodzaju zanieczyszczenia powierzchni, w tym również monowarstwy wody zostaną zobrazowane jako część badanej powierzchni (Brydson i Hammond, 2005). Tryb bezkontaktowy jest pierwszym trybem mikroskopu AFM umożliwiającym osiągnięcie atomowej rozdzielczości (Giessibl, 1995).

Tryb bezkontaktowy rzadko stosuje się do obrazowania topografii. Przeważnie stosowany jest w technikach typu „two-pass”, gdzie w pierwszym przejściu sondy nad próbką zbierane są dane dotyczące topografii, natomiast w drugim informacje dotyczące siły oddziaływań różnego rodzaju, na przykład magnetycznych lub elektrostatycznych. Topografia jest skanowana w trybie półkontaktowy, następnie sonda jest odsuwana od powierzchni na określoną odległość w celu wyeliminowania wpływu topografii. Podczas drugiego przejścia nad powierzchnią, sonda jest utrzymywana na stałej wysokości względem próbki, zatem ich interakcja pochodzi wyłącznie od mierzonych sił (Gibbs, 2005)

## 2.4. Tryb półkontaktowy

Tryb półkontaktowy, zwany też trybem przerywanego kontaktu, został opracowany w 1992 roku (Elings i Gurley, 1992). Zawiera w sobie zalety obu wcześniej opisanych trybów. Podobnie jak w trybie bezkontaktowym dźwignia z ostrzem skanującym wibruje z pewną częstotliwością i amplitudą nad badaną powierzchnią. Jednak w tym przypadku w dolnej pozycji ostrze dotyka próbki. Można to sobie wyobrazić jakby sonda opukiwała badaną powierzchnię. Dzięki temu nie ma ryzyka, że warstwa zaadsorbowanej wody zafalszuje uzyskiwany obraz. Z drugiej strony, wyeliminowane siły poprzeczne oraz niewielka siła oddziaływania z próbką minimalizują ryzyko uszkodzenia powierzchni. Dzięki temu, podobnie jak w trybie bezkontaktowym, możliwe jest obrazowanie delikatnych obiektów, jak na przykład bakterie (Cui i in., 2012). W trybie przerywanego kontaktu możliwe jest uzyskanie w sposób dynamiczny informacji na temat lokalnych własności elastycznych próbki (Brydson i Hammond, 2005). W trybie półkontaktowym, zamiast siły docisku, przed skanowaniem ustalany jest współczynnik  $k$  tłumienia drgań sondy. Określa on stosunek amplitudy drgań podczas interakcji z próbką ( $mag$ ) do amplitudy drgań nietłumionych ( $mag_0$ ). Im stosunek  $k = mag/mag_0$  jest bliższy jedności tym słabiej sonda oddziałuje z powierzchnią podczas skanowania. Podczas pracy mikroskopu w trybie przerywanego kontaktu, pętla sprzężenia zwrotnego aktualizuje pozycję sondy względem próbki, aby utrzymać współczynnik  $k$  na stałym poziomie. Obraz powierzchni generowany jest na podstawie zapisu pozycji skanera w kierunku Z (Chen i in., 1998).

## 2.5. Obrazowanie powierzchni

Skanowanie polega na przesuwaniu sondy po powierzchni w określonych kierunkach. Wyróżniamy kierunek wolny oraz szybki skanowania. Kierunek szybki określa wzdłuż której osi, X lub Y, porusza się sonda podczas skanowania pojedynczej linii obrazu. Kierunek wolny jest kierunkiem w którym przemieszcza się sonda w celu zeskanowania kolejnej linii. Podczas ruchu w kierunku szybkim sonda skanuje powierzchnię i wraca są

samą drogą. Umożliwia to stosowanie trybów „two-pass”, w których podczas ruchu sondy w jedną stronę skanowana jest topografia, a następnie sonda jest unoszona i przy powrocie utrzymywana w stałej odległości od próbki. Podczas ruchu powrotnego sondy mierzone są oddziaływania sonda-próbka w trybie bezkontaktowym. Należy zaznaczyć, że sonda przemieszcza się w sposób krokowy, a nie ciągły. W zależności od trybu pracy podczas skanowania zapisywane są dane na temat wychylenia X, Y skanera oraz jego wychylenia Z, ugięcia dźwigni, amplitudy i częstotliwości drgań dźwigni, natężenia prądu płynącego między ostrzem, a próbką, itd. (NT-MDT Instruction Manual, 2007).

Parametry kontrolowane podczas skanowania, poza siłą docisku lub współczynnikiem tłumienia drgań, to wielkość skanowanej powierzchni oraz szybkość skanowania. Możliwe do wyboru opcje dotyczące obszaru skanowania to: długość boku w mikrometrach, liczba punktów składających się na każdą linię obrazu i odległość pomiędzy punktami.

Z zebranych danych wygenerowany może być obraz dwu- lub trójwymiarowy. W przypadku obrazów trójwymiarowych, wartość w kierunku Z odpowiada wielkości mierzonej cechy. Dla przedstawienia obrazów dwuwymiarowych stosowana jest skala barw określająca poziom zarejestrowanego sygnału. Dzięki zapisaniu wartości odpowiadających każdemu pikselowi obrazu możliwe jest jego analizowanie, na przykład poprzez rysowanie przekroju wzdłuż dowolnej prostej, mierzenie odległości oraz różnicy wysokości między punktami na obrazie, obliczenie chropowatości powierzchni, bądź rysowanie histogramów rozkładu zmierzonej cechy (Gu et al., 2004; Lu i in., 2004).

### 3. Mechanika dźwigni

Dźwignia jest kluczowym elementem mikroskopu AFM. Właściwości mechaniczne dźwigni są w dużym stopniu odpowiedzialne za jakość uzyskiwanych wyników. W pomiarach AFM mierzone jest wychylenie dźwigni  $Z_c$ , względem położenia elementu piezoelektrycznego  $Z_p$ . Te parametry mogą zostać przeliczone na siłę  $F$  i dystans  $D$ . Siła jest obliczana z wzoru  $F = k_c Z_c$ ,



gdzie  $k_c$  jest stałą sprężystości belki, natomiast dystans równa się sumie wychylenia i położenia piezoelektryka  $D = Z_c + Z_p$ .

Dźwignia jest z jednej strony sztywno umocowana, a do jej drugiego końca przykładana jest siła  $F$ . Pod wpływem momentu siły, następuje wygięcie dźwigni. We wnętrzu dźwigni jest pewna linia, która nie ulega odkształceniu i która jest nazywana osią neutralną. Z jej jednej strony osi materiał jest rozciągany, a z drugiej ściskany. W stanie równowagi, zewnętrzny moment  $M$  jest równy wewnętrznym momentom generowanym przez naprężenia. Moment w dowolnym punkcie  $x \leq L$  wywołany przez siłę działającą w  $L$  ( $L$  - długość dźwigni) można opisać wzorem (Sarid, 2007):

$$M_z = F_z(L - x), \quad (2)$$

gdzie  $F_z$  jest siłą o kierunku prostopadłym do badanej powierzchni,  $L$  - długością dźwigni oraz  $x$  - miejsce przyłożenia siły do dźwigni.

Wychylenie dźwigni wyrażone jest wzorem (3), a przy założeniu, że  $x = L$  otrzymujemy wzór (4)

$$\delta_z = \frac{F_z x^2}{6EI} (3L - x), \quad (3)$$

$$\delta_z = \frac{F_z L^3}{3EI}, \quad (4)$$

gdzie  $F_z$  jest siłą o kierunku prostopadłym do badanej powierzchni,  $L$  - długością dźwigni,  $x$  - miejscem przyłożenia siły do dźwigni,  $E$  - modułem Younga materiału z którego wykonana jest dźwignia,  $I$  - geometrycznym momentem bezwładności.

Geometryczny moment bezwładności w płaszczyźnie  $yz$  dla prostokątnej dźwigni wynosi  $I_z = wt_c^3/12$ . W tej zależności  $w$  jest szerokością belki, a  $t_c$  to jej grubość (Reymer, 1984). Sygnał na fotodiodzie jest proporcjonalny do nachylenia końca dźwigni. Nachylenie  $\theta$  dźwigni o długości  $L$ , jest opisany wzorem (5), a po założeniu, że  $x = L$  otrzymujemy wzór (6).

$$\theta_z = \frac{F_z}{EI} \left( Lx - \frac{x^2}{2} \right) \quad (5)$$

$$\theta_z = \frac{F_z L^2}{2EI}, \quad (6)$$

gdzie  $F_z$  jest siłą o kierunku prostopadłym do badanej powierzchni,  $L$  - długością dźwigni,  $x$  - miejsce przyłożenia siły do dźwigni,  $E$  - modułem Younga materiału z którego wykonana jest dźwignia,  $I_z$  - geometrycznym momentem bezwładności.

Wychylenie oraz nachylenie dźwigni z ostrzem pomiarowym zilustrowane zostało na rysunku 4. Przedstawione wzory są użyteczne tylko, gdy układ znajduje się w równowadze. W przypadku wychyleń dźwignienki szybszych od częstotliwości rezonansowej  $\nu_0$ , wzory 4 i 6 nie mogą być zastosowane.



Rysunek 4. Wychylenie  $\delta_z$  oraz nachylenie  $\theta_z$  dźwigni z sonda pomiarową (Butt i in., 2005).

Dyskutowane zależności mają zastosowanie w przypadku, gdy interesuje nas tylko wychylenie dźwigni na skutek sił od podłoża działających w kierunku osi  $z$ . W rzeczywistości podczas skanowania próbki, na dźwignię działają siły tarcia z kierunku  $x$  oraz  $z$ . Siła tarcia działająca w kierunku zgodnym z ułożeniem dźwigni (równoległe) powoduje jej wyboczenie, natomiast siły tarcia prostopadłe do belki powodują jej skręcenie. Dla wyboczenia działa moment siły  $F_x$  przyłożonej do końca ostrza o długości  $h_t$  (Wolny i Siemieniec, 2002).

$$M_x = h_t F_x. \quad (7)$$

Zatem wzory końcowe dla punktu  $x \leq L$  są następujące:

$$\theta_x = \frac{x}{EI} h_t F_x \quad (8)$$

$$\delta_x = \frac{x^2}{2EI} h_t F_x, \quad (9)$$

gdzie  $F_x$  jest siłą o kierunku prostopadłym do badanej powierzchni,  $h_t$  - długością ostrza sondy,  $x$  - miejscem na dźwigni dla którego obliczane jest wychylenie i nachylenie,  $E$  - modułem Younga materiału z którego wykonana jest dźwignia,  $I$  - geometrycznym momentem bezwładności. Geometryczny moment bezwładności  $I$  wynosi tak jak poprzednio  $I_x = wt_c^3/12$ .

Trochę inaczej sytuacja wygląda gdy trzeba obliczyć skręcenie belki. Dla bardzo cienkich dźwigni biegunowy moment bezwładności dany jest wzorem  $J = wt_c^3/3$  (Reymer, 1984). Potrzebna jest też znajomość współczynnika sprężystości poprzecznej (współczynnik Kirchhoffa) (Wolny i Siemieniec, 2002)

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad (10)$$

gdzie  $\nu$  jest współczynnikiem Poisson'a,  $E$  - modułem Younga materiału z którego wykonana jest dźwignia. Wzór na skręcenie dźwigni w punkcie  $x$  leżącym na tej dźwigni jest wyrażony wzorem (Wolny i Siemieniec, 2002).

$$\phi_y = \frac{M_y x}{GJ}, \quad (11)$$

gdzie  $M_y = h_t F_y$  jest momentem działającym w płaszczyźnie  $xz$ . Ostatecznie dla  $x \leq L$  otrzymujemy

$$\phi_y = \frac{2(1+\nu)h_t F_y x}{EJ}, \quad (12)$$

gdzie  $F_y$  jest siłą w kierunku  $y$ ,  $h_t$  - długością ostrza sondy,  $x$  - miejscem na dźwigni dla którego obliczane jest skręcenie,  $E$  - moduł Younga materiału z którego wykonana jest dźwignia,  $\nu$  jest współczynnikiem Poisson'a,  $J$  - biegunowym momentem bezwładności.

Przedstawione powyżej formuły opisują wygięcia, wychylenia, nachylenia, wybrzuszenia i skręcenia belek.

Wyżej wymienione parametry dotyczą standartowych dźwigni prostokątnych. W mikroskopii AFM często stosuje się również dźwignie w kształcie litery V, które są nieco bardziej sztywne. Celem takiego rozwiązania

jest ograniczenie wyboczeń i skręceń powstałych na skutek tarcia o powierzchnię próbki.

Głównymi parametrami opisującymi własności mechaniczne dźwigni są: stała sprężystości  $k_c$  oraz częstotliwość rezonansowa  $f_0$ . Obie wartości mogą być w przybliżeniu obliczone na podstawie własności materiału oraz wymiarów dźwigni (Butt i Cappella, 2005; Sarid, 2007).

$$k_c = \left| \frac{F}{\delta_z} \right| = \frac{3EI}{L^3} = \frac{Ewt_c^3}{4L^3}, \quad (13)$$

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_c}{0,24\rho wt_c L}}, \quad (14)$$

gdzie  $\rho$  jest gęstością materiału dźwigni,  $w$  - szerokość belki,  $t_c$  - grubością belki,  $E$  - modułem Younga materiału z którego wykonana jest dźwignia,  $L$  - długością dźwigni.

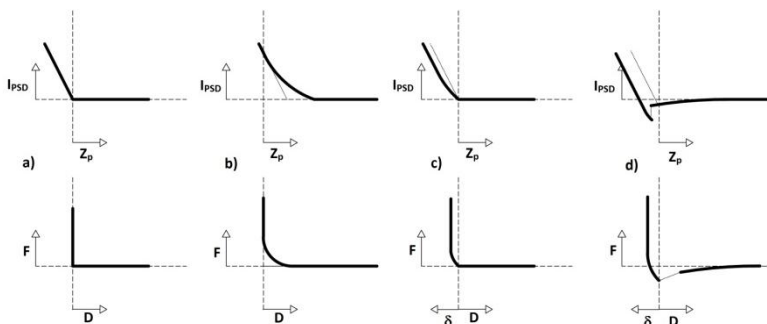
Jak wynika z równania (13), najważniejszymi parametrami decydującymi o sztywności dźwigni są  $t_c$  i  $L$ . Im mniejszy stosunek  $t_c/L$ , tym dźwignia ma niższą stałą sprężystości, a zatem większą czułość. Wynika z tego, że dźwignia powinna być długa i cienka. Stoi to w sprzeczności z wzorem 14, na podstawie którego widać, że niski stosunek  $t_c/L$  prowadzi do niskiej częstotliwości rezonansowej, a to jest niepożądane. Wysoka częstotliwość rezonansowa pozwala na zminimalizowanie wpływu drgań zewnętrznych (drgania budynku, szum akustyczny) oraz na szybsze skanowanie próbki. Drugim aspektem, dla którego stosunek  $t_c/L$  powinien być wysoki jest dryft termiczny. Krótka i gruba dźwignia ulega mniejszym odkształceniom powodowanym przez różnicę w naprężeniach górnej i dolnej części dźwigni. Wierzch często jest pokryty złotem, aby promień lasera lepiej się odbijał. Powstały w ten sposób układ dwuwarstwowy wygina się pod wpływem zmian temperatury.

### 3.1. Zależność pomiędzy siłą oddziaływania a odległością

Pomiar krzywych siła oddziaływania- odległość może odbywać się w jednym z dwóch trybów. W pierwszym, zwanym statycznym, dźwignia jest

pomatu przesuwana względem próbki i rejestrowane jest wychylenie jej końca. W tym trybie możliwe jest określenie własności mechanicznych podłoża. W drugim, trybie bezkontaktowym, dźwigienka jest wprawiona w drgania rezonansowe. Siły oddziaływań są wnioskowane na podstawie zmian amplitudy lub częstotliwości rezonansowej w funkcji odległości od próbki. Z tego typu pomiaru można wyciągnąć wnioski dotyczące oddziaływań dalekiego zasięgu.

W trybie statycznym bezpośrednim wynikiem pomiaru krzywych siłowych jest zależność prądu na fotodiodzie  $I_{PSD}$  od wysokości siłownika piezoelektrycznego nad próbką  $Z_p$ . Aby uzyskać krzywą siła oddziaływań-odległość wymagana jest znajomość czułości oraz odległości zerowej. Oba te parametry są uzyskiwane z samej krzywej  $I_{PSD} - Z_p$  i nie ma niezależnej metody ich uzyskania. W praktyce, nachylenie krzywej stanowi czułość, a jej prostoliniowy zakres wyznacza zerową odległość w miejscu przecięcia z  $I_{PSD} = 0$ . Takie przybliżenie może generować liczne błędy, gdyż dokładny przebieg krzywej zależy od twardości badanego materiału oraz od występowania sił powierzchniowych. Wyróżnić można 4 podstawowe przypadki oddziaływań, zilustrowane na rysunku 5 (Butt i in., 2005).



Rysunek 5. Zależności sygnału fotodiody  $I_{PSD}$  od pozycji skanera piezoelektrycznego  $Z_p$  na różnego typu materiałach oraz odpowiadające im zależności siły ( $F$ ) od odległości sondy nad powierzchnią próbki ( $D$ ) lub zagłębienia ( $\delta$ ) (Butt i in., 2005).

- Nieskończenie twarde materiały bez oddziaływań powierzchniowych (Rys. 5a). W takim przypadku krzywa  $I_{PSD} - Z_p$  dzieli się na dwa prostoliniowe odcinki. Pierwszy, przy zerowej sile, określa brak wygięcia dźwigienki, zatem ostrze nie dotknęło jeszcze powierzchni. Drugi występuje gdy ostrze zetknęło się już z próbką i dalsze obniżanie siłownika piezoelektrycznego powoduje wzrost siły oddziaływań. Nachylenie tego odcinka określa czułość pomiaru  $I_{PSD}/Z_p$ . Podzielenie sygnału fotodiody przez czułość daje wychylenie dźwigienki  $Z_c = I_{PSD}(I_{PSD}/Z_p)$ . A znając wychylenie dźwigni ( $Z_c$ ) oraz jej stałą sprężystości ( $k_c$ ) możliwe jest wyliczenie siły  $F = k_c Z_c$ . Rzeczywista odległość ostrza od podłoża jest sumą odległości elementu piezoelektrycznego oraz wychylenia dźwigienki.  $D = Z_p + Z_c$ .  $Z_p$  wynosi zero w punkcie przecięcia prostych na wykresie  $I_{PSD} - Z_p$ . W miarę oddalania ostrza od podłoża  $D = Z_p$ , gdyż dźwignia nie jest ugięta i  $Z_c$  wynosi 0. W trakcie dociskania ostrza do próbki  $D = 0$ , a  $Z_p = -Z_c$ .
- Nieskończenie twarde materiały z oddziaływaniami powierzchniowymi (Rys. 5b). W tym przypadku należy uwzględnić oddziaływania dalekiego zasięgu, na przykład siły odpychające. Tak jak w poprzednim przypadku, przy zerowym ugięciu dźwigienki widoczny jest zakres, w którym ostrze nie oddziałuje w żaden sposób z powierzchnią. Różnica polega na tym, że w niewielkiej odległości od powierzchni ostrze zaczyna być odpychane niewielkimi siłami, rosnącymi wraz ze zbliżaniem się do próbki. Dopiero po przewyższeniu tych sił ostrze osiąga kontakt z powierzchnią, co jest widoczne w postaci prostoliniowego zakresu nachylonego pod pewnym kątem. Z tego zakresu wyliczana jest czułość. Punkt kontaktu  $Z_p = 0$  jest szacowany na podstawie ekstrapolacji dwóch prostoliniowych obszarów. Im mniejsze siły oddziaływań oraz dłuższe zakresy prostoliniowe, tym dokładniejsze określenie punktu kontaktu.

W obszarze bezkontaktowym, rzeczywista odległość wynosi  $D = Z_p + Z_c = Z_p + F/k_c$ . W obszarze kontaktu tak samo jak poprzednio  $Z_p = -Z_c$ , a  $D = 0$ .

- Materiały ulegające deformacji, bez oddziaływań powierzchniowych (Rys. 5c). Podobnie jak w pierwszym punkcie, pomijane są tutaj oddziaływania powierzchniowe. Zakres przed osiągnięciem kontaktu jest prostoliniowy, a siła oddziaływania wynosi 0. Dźwigienka nie wychyla się ( $Z_c = 0$ ), zatem rzeczywista odległość ostrza od powierzchni wynosi  $D = Z_p$ . Gdy ostrze jest dociskane do powierzchni, oba te elementy mogą się deformować. Obserwowany przebieg na wykresie  $I_{pSD} - Z_p$  w obszarze kontaktu jest wtedy krzywoliniowy. Dla materiałów twardych lub przy użyciu relatywnie dużych nacisków możliwe jest uzyskanie zakresów prawie prostoliniowych, które można ekstrapolować w kierunku siły równej 0. Zatem można wyliczyć czułość podobnie jak w poprzednich przykładach. W związku z faktem, iż pod wpływem rosnącego obciążenia ostrze coraz bardziej zagłębia się, a powierzchnia kontaktu zwiększa się, bardziej adekwatnym określeniem od odległości ( $D = 0$ ) jest zagłębienie  $\delta$ . Przed nawiązaniem kontaktu odległość ostrza od podłoża  $D = Z_p$ , a po osiągnięciu kontaktu  $D = 0$ , natomiast  $Z_p = Z_c - \delta$ .
- Materiały ulegające deformacji, z oddziaływaniami powierzchniowymi (Rys. 5d). Siły oddziaływań między ostrzem a powierzchnią mają duże znaczenie, gdy badamy miękką, elastyczną próbkę. Siły przyciągające i odpychające mogą zdeformować powierzchnię jeszcze zanim osiągnie ona kontakt z ostrzem dźwigni. Podczas zbliżania się do próbki, w skutek przyciągania np. siłami Wan der Waals'a, ostrze jest przyciągane na tyle mocno, że zostaje pokonana siła sprężystości dźwigienki i ostrze przeskakuje pewien dystans i uderza w powierzchnię próbki. Następnie siły adhezji jeszcze bardziej przyciągają ostrze. Na skutek obu tych efektów ostrze dźwigni

zagłębia się w powierzchni. Na wykresie zależności  $I_{PSD} - Z_p$ , a następnie siła oddziaływań-odległość ( $F vs. D$ ) widoczna jest nieciągłość, przez co bardzo trudne, a czasem wręcz niemożliwe jest określenie odległości zerowej  $D = 0$ .

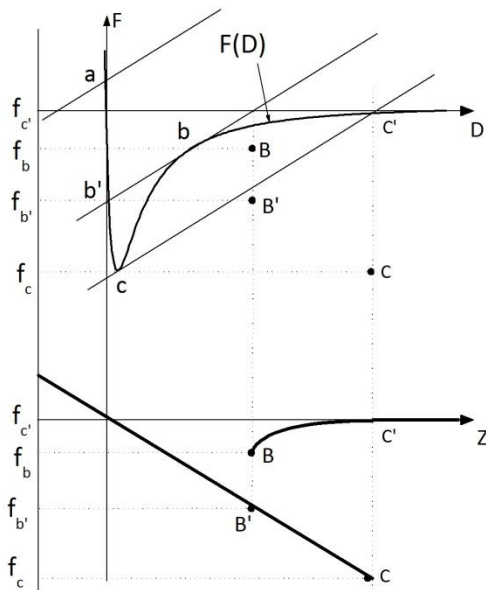
### 3.2. Krzywa obciążania i krzywa odciążania

Nieciągłość wykresów zależności siły od odległości powodowana jest przez siły oddziaływań. Zostanie to omówione na przykładzie sił międzyatomowych Lennard'a-Jones'a. Rysunek 6 przedstawia wykres zależności siły oddziaływań od odległości oraz linie proste reprezentujące siły sprężyste dźwigniki. W miarę zbliżania ostrza do powierzchni rośnie siła wzajemnego przyciągania. Dźwignia się zaczyna się uginać aż w pewnym momencie siły przyciągające są większe od siły sprężystości dźwigniki i następuje skokowe przesunięcie ostrza do miejsca, w którym siły przyciągania oraz sprężystości znajdują się w równowadze (od b do b'). Następnie dźwignia jest dalej dosuwana do powierzchni, a siły przyciągające przechodzą w siły odpychające. Ostrze jest odpychane, a na podstawie prostej reprezentującej sprężystość dźwigniki można z pewnym przybliżeniem określić wychylenie dźwigni (np. dla punktu a). Powrót początkowo jest na tej samej drodze, lecz ze względu na występowanie sił adhezji ostrze dłużej jest w kontakcie z powierzchnią, aż do momentu w którym siła sprężystości jest większa od sił przyciągających (punkt c). Ostrze odskakuje na odległość w której siły oddziaływań z powrotem mają decydującą rolę lub nie działają żadne siły (od c do c'). Dalej siłownik piezoelektryczny odsuwa dźwignię od powierzchni. Jak wynika z powyższego opisu, obszar między punktami b i c nie jest badany (Cappella i Dietler, 1999).

Na krzywej  $F - Z$  (rysunek 8b) odpowiednie przeskoki są oznaczone przez BB' oraz CC'. Powstaje pętla histerezy na skutek sił interakcji między ostrzem i próbką. Odległość przeskoku podczas zbliżania do powierzchni na początku rośnie wraz ze wzrostem stałej sprężystości, następnie maleje.



Podczas oddalania od próbki odległość przeskoku zawsze maleje ze wzrostem stałej sprężystości. Stosując dźwignię o odpowiednio dużej sprężystości możliwe jest wyeliminowanie histerezy. Niestety bardziej sztywne dźwignie dają mniejszą rozdzielczość wartości sił. Aby ominąć tę niedogodność rozwijane są metody pozwalające równoważyć siły powierzchniowe elektrycznie lub magnetycznie. Pole powierzchni między ujemną częścią krzywej podczas odrywania ostrza od powierzchni, a osią Z, określa pracę sił adhezji. Schematycznie jest to zaznaczone jako obszar C na rysunku 7.

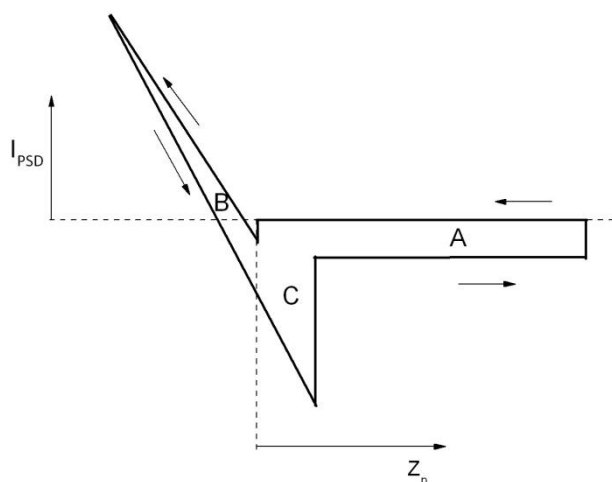


Rysunek 6. W zależności, czy stała sprężystości dźwigni jest większa, czy mniejsza od siły oddziaływania sondy z próbką, mogą powstać nieciągłości  $BB'$  lub  $CC'$  na wykresie  $F(D)$ ; (Cappella i Dietler, 1999).

Dla układów odkształcalnych wyznaczenie dystansu zerowego może przysparzać problemy ze względu na deformowanie się igły lub powierzchni. Aby prawidłowo opisać odległość ostrza od próbki należy w obszarze deformacji używać parametru  $\delta$ , czyli zagłębienia (wgniecenia) jednego ciała w drugie. W zależności czy próbka odkształca się elastycznie czy plastycznie przebieg zależności  $I_{PSD} - Z_p$  oraz  $F-D$  będzie się różnił. Dla ciał elastycznych

krzywe obciążania i odciążania pokrywają się. Energia wprowadzona podczas odkształcania powierzchni jest zmagazynowana wewnątrz sieci krystalicznej, a po zdjęciu obciążenia jest zwracana poprzez wywieranie nacisku na ostrze. Powierzchnia wraca do swojej pierwotnej postaci. W przypadku ciał plastycznych energia przy odkształcaniu powierzchni zostaje zużyta na trwałą deformację struktury, zatem zachowuje nowy kształt nawet po zdjęciu obciążenia. Większość rzeczywistych układów ma charakter mieszany elastyczno-plastyczny. Krzywe obciążania i odciążania nie pokrywają się, ale są relatywnie niedaleko siebie. Powierzchnia odkształca się elastycznie i dopiero po przekroczeniu pewnego zagłębienia zaczyna się odkształcać plastycznie. Podczas drogi powrotnej część pierwotnego kształtu wraca dzięki oddziaływaniom sprężystym. Powstała w ten sposób pętla histerezy jest zaznaczona jako obszar B na rysunku 7.

Niekiedy może zostać zaobserwowana jeszcze trzecia histereza. Opór hydrodynamiczny w trakcie badań w cieczach powoduje ugięcie dźwigni zależne od prędkości oraz kierunku ruchu. Widoczne jest to jako obszar A na rysunku 7. Wielkość histerezy można zmniejszyć poprzez zmniejszenie prędkości ruchu dźwienki.



Rysunek 7. Źródła histerez obserwowanych na wykresie zależności sygnału fotodiody  $I_{PSD}$  od pozycji skanera piezoelektrycznego  $Z_p$ . A - histereza

powstała na skutek oporu środowiska pomiaru,  $B$  - histereza powstała na skutek odkształcenia próbki,  $C$  - histereza powstała na skutek obecności siły adhezji sondy z powierzchnią (Butt i in., 2005).

### 3.3. Dobór sondy

W zależności od trybu pracy oraz mierzonych oddziaływań należy dobrać sondę o odpowiednim kształcie oraz o stałej sprężystości ( $k_c$ ) belki. W trybie kontaktowym preferowane są belki miękkie, które nie uszkodzą próbki podczas skanowania oraz pozwolą uzyskać wysoki kontrast obrazu. Dźwignie o niskiej sztywności mają niewielką częstotliwość rezonansową, na ogół od kilku do kilkunastu kHz. Z kolei w trybie przerywanego kontaktu oraz bezkontaktowym wymagane są belki sztywne, o wysokiej częstotliwości rezonansowej. Dzięki wysokiej częstotliwości drgań ruch sondy w pionie jest dużo szybszy niż ruch skanera w poziomie. Możliwe jest szybkie skanowanie próbki bez obaw, że sonda zahaczy o powierzchnię. Typowe wartości  $k_c$  dźwigni sond używanych w trybie kontaktowym mieszczą się w zakresie 0,05 - 1 N/m, natomiast dla sond do trybu przerywanego kontaktu stała ta wynosi od 10 do 100 N/m (Schönherr H. and Vancso G.J., 2010).

Jeśli chodzi o kształt ostrza sondy, to istotny wpływ na jakość uzyskiwanego obrazu ma tzw. "tip aspect ratio". Jest to stosunek wysokości ostrza do szerokości jego podstawy. Im ten stosunek jest większy, tym dokładniej można zobrazować powierzchnię próbki, lecz łatwiej można złamać ostrze. Sondy z ostrzem o względnie niewielkim "aspect ratio", na przykład ostrza w kształcie piramidy, dają gorsze odwzorowanie powierzchni, ale trudniej je złamać. Ich zużycie najczęściej polega na stępieniu końcówki (Wang i van der Weide, 2005; Wang, i in., 2005).

Ponadto sondy mogą być przystosowane do pomiarów elektrycznych, magnetycznych, temperaturowych lub innych. Na ogół polega to na pokryciu sondy odpowiednim materiałem przewodzącym: złotem, platyną, diamentem domieszkowanym borem lub materiałem magnetycznym, np. CoCr. Niekiedy wymagana jest specjalna konstrukcja sondy, jak do lokalnych pomiarów temperatury. Ostrze sondy może być pokryte dwoma warstwami różnych

metali tworzących termoparę (Williams i Wickramasinghe, 1986), lub zastąpione jest cienkim drutem, którego rezystancja zmienia się wraz z temperaturą (Fryer i in., 2000; Lingyun i in., 2003).

#### **4. Pomiary elektryczne**

Pomiary w trybie SPM pozwalają na jednoczesną ocenę własności elektrycznych i topografii powierzchni. Gdy pomiar prowadzony jest w elektrolicie, możliwe jest uzyskanie informacji dotyczącej aktywności elektrochemicznej powierzchni w danym środowisku.

Tradycyjne pomiary elektryczne mają jedną podstawową wadę. Wynik uzyskany w trakcie pomiaru jest sumą składowych pochodzących od poszczególnych obszarów próbki. Będzie on zatem prawdziwy i miarodajny tylko w przypadku próbek jednorodnych. Jeżeli celem pomiaru jest zbadanie lokalnych własności elektrycznych poszczególnych składowych próbek, jak na przykład różne fazy, wtrącenia, ubytki korozyjne, należy zastosować jedną z metod pomiarów lokalnych.

W elektrochemii i korozji do pomiarów lokalnych wykorzystywana jest metoda mikro celki oraz jej różne odmiany (Lohrengel i in., 2006; Galicia i in., 2009; Huang i in. 2011). Podstawą tej techniki jest zapewnienie jak najmniejszej powierzchni kontaktu elektrolitu z próbką. Na ogół jest to realizowane poprzez umieszczenie cienkiej kapilary z elektrolitem tuż nad badaną powierzchnią, dzięki czemu ciecz nie wylewa się na boki. Możliwe jest wtedy badanie obszarów o powierzchni zbliżonej do powierzchni wylotu kapilary. Pomiar jest powtarzany w kolejnych miejscach na próbce, aż do uzyskania wszystkich potrzebnych informacji. W kolejnym etapie możliwe jest rysowanie map rozkładu powierzchniowego badanej wielkości.

Wraz z pojawieniem się mikroskopu ze skanującą sondą możliwe stało się dalsze zawężenie badanego obszaru oraz zwiększenie rozdzielczości map rozkładu powierzchniowego.

#### 4.1. Pomiary elektryczne w trybie SPM

Pierwszym mikroskopem ze skanującą sondą był skaningowy mikroskop tunelowy. Już sama zasada jego działania powoduje, że jest on precyzyjnym narzędziem do pomiaru własności elektrycznych powierzchni. Między wolframowym ostrzem skanującym i próbką przykładana jest stała polaryzacja o wartości poniżej 1V. W miarę zbliżania ostrza do powierzchni próbki rośnie prawdopodobieństwo tunelowania elektronów z jednej elektrody na drugą. Zmiany wartości prądu, nawet przy niewielkiej zmianie odległości, są na tyle duże, że możliwe jest uzyskanie rozdzielczości 0,01 nm. Skanowanie próbki odbywa się w jednym z dwóch trybów: stałej wysokości lub stałego prądu. W pierwszym z nich sonda porusza się w stałej odległości od próbki i mierzony jest prąd tunelowania. W drugim trybie odległość sondy od powierzchni podczas skanowania jest dobierana tak, aby prąd tunelowania był stały. Przyjmuje się, że na podstawie zmierzonego prądu można dokładnie odwzorować powierzchnię. W rzeczywistości uzyskiwana jest powierzchnia stałego prawdopodobieństwa tunelowania. Chcąc uzyskać dokładne informacje na temat struktury elektronowej należy wykonać pomiary przy stałej polaryzacji oraz zmiennej odległości lub zmiennej polaryzacji przy stałej odległości (Brydson i Hammond, 2005). STM jest wykorzystywane głównie do obrazowania powierzchni z atomową rozdzielczością (Li i in., 2013), badania procesów adsorpcji (Yengui i Riedel, 2014) czy utleniania (Zhumaev i in., 2013).

W miarę rozwoju mikroskopii sił atomowych powstał szereg nowych technik pozwalających na charakteryzowanie własności elektrycznych powierzchni. Część z nich opiera się na bezpośrednim pomiarze prądu płynącego w obwodzie. Pozostałe wykrywają zmianę oddziaływań poprzez zmianę częstotliwości i amplitudy drgań sondy.

Skaningowa mikroskopia rezystancyjna (scanning conductive force microscopy - SCFM) - W tym trybie między ostrze sondy, a próbkę przykładana jest stała polaryzacja. Ostrze dociskane jest do powierzchni z określoną siłą, a pętla sprzężenia zwrotnego utrzymuje zadaną siłę przez cały czas skanowania. Mierzony prąd zależy od zastosowanej polaryzacji oraz lokalnego

przewodnictwa próbki (Berger i in., 2009). W tej technice pomiar prądu odbywa się w trakcie pomiaru topografii.

Mikroskopia Kelvina (Kelvin probe force microscopy - KPFM) - Pierwszy raz opisany przez Nonnenmacher'a i współpracowników (Nonnenmacher i in., 1991). Tryb ten jest czuły na lokalne zmiany pracy wyjścia w próbce. Gdy sonda zostanie zwarta z próbką, na skutek różnicy wartości pracy wyjścia, następuje przepływ prądu, a co za tym idzie powstaje różnica potencjałów ( $V_{CPD}$ ). Ta różnica potencjałów może zostać zrównoważona poprzez przyłożenie zewnętrznego potencjału ( $V_{bias}$ ). Potencjał kontaktowy mierzony jest z pomocą metody Kelvina, w której dwa ciała są do siebie zbliżone na niewielką, zmienną odległość. Zmiana odległości z częstością  $\omega$  o wartość  $z_0$  powoduje przepływ prądu o wartości:

$$I(t) = \frac{dC}{dz} (V_{bias} + V_{CPD}) \omega z_0 \cos(\omega t), \quad (15)$$

gdzie  $dC/dz$  jest zmianą pojemności układu stworzonego z próbki i sondy (Berger i in., 2009). Aby w układzie nie płynął prąd, należy tak dobrać  $V_{bias}$ , aby  $V_{bias} + V_{CPD} = 0$ . Zmiany pojemności kondensatora utworzonego z powierzchni próbki oraz sondy są zbyt małe, aby dawały mierzalną zmianę płynącego prądu. W związku z tym można mierzyć siłę, jaka powstaje na skutek gromadzenia się ładunków na ostrzu oraz próbce. Siły elektrostatyczne są wzmacniane poprzez dodatkowy sygnał napięciowy o charakterze sinusoidalnym. Wtedy siła elektrostatyczna działająca na ostrze wynosi:

$$F = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz_0} (V_{bias} + V_{CPD} + V_0 \sin(\omega t))^2. \quad (16)$$

Siłę tą można rozłożyć na składowe, czyli  $F_{dc}$  pochodzące od topografii,  $F_\omega$  pochodzące od częstotliwości  $\omega$  i służące do pomiaru potencjału kontaktowego oraz  $F_{2\omega}$ , które może zostać użyte w trybie capacitance microscopy. Równanie opisujące  $F_\omega$  ma postać:

$$F_\omega = \frac{dC}{dz_0} V_0 \sin(\omega t) (V_{bias} + V_{CPD}). \quad (17)$$

Wynika z niego, że przy zrównoważeniu potencjału kontaktowego  $V_{CPD}$  przez zewnętrznie przyłożony potencjał  $V_{bias}$ ,  $F_{\omega} = 0$ . Zatem drgania sondy o częstotliwości  $\omega$  zostają wy tłumione (Glatzel i in., 2007). Technika KPFM znalazła szerokie zastosowanie w badaniu potencjału powierzchniowego na metalach (Ramirez-Salgado i in., 2013; Guo i in., 2013), na kompozytach (Fedrizzi i in., 2013) oraz polimerach przewodzących (Palermo i in., 2005; Pan i Wang, 2013) i półprzewodnikach (Puntambekar i in., 2003; Rosenwaks i in., 2004) oraz do badania korozji (Sathirachinda i in., 2011; Song i in., 2014).

Skaningowa mikroskopia rezystancji rozproszenia (scanning spreading resistance microscopy - SSRM) - Została po raz pierwszy opisana przez De Wolf'a i współpracowników (De Wolf i in., 1995). Jej istotą jest zastosowanie dużej siły docisku sondy do badanej powierzchni. Umownie przyjmuje się, że jest to powyżej  $1\mu\text{N}$  (w odróżnieniu od SCFM). Dzięki temu mierzona rezystancja jest zdominowana przez rezystancję rozproszenia ( $R_{SR}$ ), a nie rezystancję kontaktu. Uproszczony wzór na  $R_{SR}$  wiąże ze sobą rezystywność próbki ( $\rho$ ) oraz promień kontaktu sonda-podłoże ( $r$ ):

$$R_{SR} = \frac{\rho}{4r}. \quad (18)$$

Pomiar rezystancji rozproszenia odbywa się równocześnie ze skanowaniem topografii i pozwala odzwierciedlić lokalne zmiany w rezystywności podłoża. Tryb ten znalazł największe zastosowanie w obrazowaniu układów półprzewodnikowych i określaniu stopnia domieszkowania krzemu w różnych częściach układu (Eyben i in., 2007; Schulze i in., 2013), ale również w pomiarach własności innych układów, jak na przykład nadprzewodniki (Plecken i in., 2013), nanokompozyty (Souier i in., 2012) oraz izolatory (Darowicki i in., 2011).

Skaningowa mikroskopia pojemnościowa (scanning capacitance microscopy - SCM) - Zasada działania tego trybu została opracowana już w 1985 roku (Matey i Blanc, 1985), lecz dopiero w 1991 roku (Slinkmann i in., 1991) została zastosowana w połączeniu z AFM. Jest to kolejna metoda kontaktowa, w której pomiar własności elektrycznych odbywa się równocześnie z obrazowaniem topografii. Stosowana jest głównie do badania

materiałów półprzewodnikowych, sprawdzania stopnia domieszkowania oraz rodzaju domieszki (n lub p). Metalizowane ostrze sondy tworzy z powierzchnią układ metal-izolator-półprzewodnik, w którym izolatorem jest warstwa tlenkowa (De Wolf i in., 2001). Pojemność wytworzona między sondą i próbką jest rzędu atto-Faradów, przez co nie może być zmierzona wprost. W związku z tym mierzona jest zmiana pojemności przy wymuszonych zmianach napięcia między sondą i podłożem (Kalinin i in., 2005). Napięciowy sygnał sinusoidalny  $\Delta V$  o częstotliwości kilkunastu kilo-herców powoduje ruch nośników ładunku w półprzewodniku i wytworzenie warstwy zubożonej w elektrony. Różne stopnie domieszkowania półprzewodnika, zmieniają nachylenie zależności pojemności od napięcia. Zatem przy przyłożeniu sygnału sinusoidalnego  $\Delta V$  rejestrowane są sygnały  $\Delta C$  o różnej wielkości, zależnej od stopnia domieszkowania. Tak więc w pomiarach SCM mierzone są zmiany pojemności, a nie bezpośrednio pojemność. W przypadku, gdy badany materiał nie jest półprzewodnikiem, zmiany pojemności wywołuje się poprzez zmianę odległości sondy od próbki. Pomiar jest w wtedy prowadzony w trybie półkontaktowym, w którym sonda wibruje nad próbką (Kopański, 2007). Główne zastosowanie SCM znalazło w obrazowaniu stopnia domieszkowania półprzewodników (Dhar i Ban, 2013; Lamhamdi i in., 2012), pracach nad magazynowaniem danych (Dhar i in., 2013; Lin i in., 2011) oraz pomiarach grubości i jakości warstw tlenkowych (Yanev i in., 2011; Ligor i in., 2009).

Z pomiarów SSRM i SCM uzyskuje się komplementarne informacje. Obie techniki nadają się do mapowania koncentracji nośników ładunku w półprzewodnikach. SCM wykorzystuje do tego stosunek  $\Delta C / \Delta V$ , natomiast SSRM rezystancję rozproszenia zależną od rezystywności badanego materiału. Na tej podstawie można obliczyć stężenie domieszki w materiale, która jest powiązana z koncentracją ładunku. Obie techniki dają zerowy sygnał na dielektrykach o charakterze liniowym. Dodatkowo SCM nie nadaje się do powierzchni metalicznych, na których również daje zerowy sygnał, natomiast SSRM zapewne silny sygnał na metalach. W przypadku dielektryków o nieliniowym charakterze, sprawdza się tylko metoda SCM, która pozwala obrazować na przykład domeny ferroelektryczne (Kalinin i in., 2005).



#### 4.2. Pomiary impedancyjne w trybie SPM

Pomiary impedancyjne przy użyciu mikroskopu AFM wykonywane są w dwóch podstawowych trybach: SIM (Scanning Impedance Microscopy) oraz NIM (Nanoscale Impedance Microscopy). Tryb SIM został po raz pierwszy przedstawiony przez Kaninin'a i Bonnell'a w 2001 roku. Jest to tryb bezkontaktowy, w którym impedancja jest mierzona na podstawie oscylacji sondy wymuszonych przez zmienne pole elektryczne. Do dwóch końców próbki przykładane jest napięcie polaryzujące ( $V_{lat}$ ):

$$V_{lat} = V_{dc} + V_{ac} \cos(\omega t), \quad (19)$$

które powoduje oscylacje potencjału powierzchniowego ( $V_{surf}$ ):

$$V_{surf} = V_s + V_{ac}(x) \cos(\omega t + \varphi(x)), \quad (20)$$

gdzie  $V_s$  jest składową stałą potencjału powierzchniowego, a  $V_{ac}(x)$  oraz  $\varphi(x)$  są zależnymi od pozycji odpowiednio amplitudą oscylacji oraz przesunięciem fazowym. Oscylacje potencjału powierzchniowego wywołują drganie sondy. Zmiany fazy drgań są równe zmianie fazy drgań sygnału napięciowego z dodatkową składową pochodzącą od bezwładności sondy. Amplituda oscylacji sondy jest proporcjonalna do lokalnej amplitudy potencjału. Mając informacje o amplitudzie i przesunięciu fazowym, można mierzyć nie tylko rezystancję, ale też pojemność (Kalinin i in., 2005). Dostępna jest odmiana z mapowaniem (użyta jest jedna częstotliwość, pomiar odbywa się równocześnie ze skanowaniem topograficznym powierzchni) lub spektroskopowa (wiele częstotliwości, ale pomiar punktowy). SIM jest stosowany głównie do pomiaru rezystancji oraz pojemności granic ziaren materiałów półprzewodnikowych (Kalinin i Bonnell, 2002, 2004) na przykład w funkcji różnych temperatur (Bonnell i Kalinin, 2003) oraz nanoelementów elektronicznych (Kalinin i in., 2002).

Drugim trybem pomiaru impedancji jest NIM, który jest trybem kontaktowym. Pętla sprzężenia zwrotnego utrzymuje stałą siłę docisku sondy do powierzchni. Między sondą a próbką przykładany jest sinusoidalny sygnał

napięciowy o amplitudzie  $\Delta V$  i mierzona jest amplituda ( $\Delta I$ ) oraz przesunięcie fazowe ( $\varphi$ ) prądu płynącego w obwodzie. Impedancja wyrażona jest wzorem:

$$Z = Z' + jZ'' = |Z|\cos\varphi + j|Z|\sin\varphi, \quad (21)$$

gdzie  $|Z| = \Delta V / \Delta I$  (Fumagalli i in., 2008). W tym trybie również możliwe jest zarówno mapowanie, jak i pomiar spektroskopowy. NIM stosowany był do charakteryzowania nanoukładów elektronicznych (Pingree i in., 2005), półprzewodników oraz przewodników jonowych (Shao i in., 2003; O'Hayre i in., 2004a, 2004b), polimerów (Layson i in., 2003; Layson i Teeters, 2004) przeciwkorozyjnych powłok organicznych (Szociński i in., 2013a, 2013b) oraz metali (Birbilis i in., 2009; Arutunow i in., 2011). Rozwiązanie obniżające próg detekcji pojemności do wielkości rzędu kilku femto Faradów przedstawił Pingree i Hersam (2005), jednak pozwala ono na użycie pojedynczej częstotliwości. Innowacyjne rozwiązanie, bazujące na dynamicznej spektroskopii impedancyjnej i umożliwiające połączenie szybkość pomiaru z możliwością uzyskania dużej ilości danych przedstawił Darowicki i in. (2008, 2010).

#### 4.2. Dynamiczna spektroskopia impedancyjna

Prawidłowa analiza procesów niestacjonarnych wymaga zastosowania metod badawczych, umożliwiających rejestrację zmian układu w czasie. Częstość z jaką należy rejestrować informacje zależy od dynamiki zmian układu. Powinna być ona na tyle duża, by można było założyć pseudo stacjonarność układu w momencie wykonywania każdego kolejnego pomiaru.

Wiele technik badawczych wymaga relatywnie długiego czasu na rejestrację danych, na podstawie których można określić stan obiektu. Przykładem takiej techniki jest spektroskopia impedancyjna. Uzyskany wynik składa się z wartości impedancji dla różnych częstotliwości sygnału pobudzenia. Zatem badany układ powinien być w stanie stacjonarnym, aby nie zmieniał się w trakcie trwania pomiaru. W rzeczywistości nie ma obiektów, które byłyby cały czas w stanie stacjonarnym. Często ich zmiany są na tyle wolne, że aż trudne do zaobserwowania i dla tego zakłada się ich

niezmiennosc w trakcie pomiaru. Zdecydowanie wiecej jest ukkladow zmiennych. Aby umozliwic pomiar ich wlascosci nalezy skrócić czas potrzebny na wykonanie pomiaru. Takie podejscie zaproponowal Darowicki (2000), a nastepnie zaprezentowal je w pracy dotyczacej analizy niestacjonarnych procesow elektrodowych (Darowicki i in. 2003).

Spektroskopia impedancyjna z sekwencyjną generacją sygnału pobudzenia jest najstarszą i do tej pory najszerzej stosowaną odmianą. Charakteryzuje się ona długim czasem trwania pomiaru, który można wyrazić zależnością:

$$t = \sum_{i=1}^k \frac{n}{f_i}, \quad (22)$$

gdzie:  $t$ - czas trwania pobudzenia,  $f_i$ - kolejne częstotliwości sygnału pobudzającego,  $n$ - liczba okresów pojedynczego sygnału pobudzającego.

Alternatywnie, w podejściu zaprezentowanym przez Darowickiego i in., wszystkie częstotliwości generowane są jednocześnie.

$$p_{ac} = \begin{bmatrix} p_1 \exp(-j(\omega_1 \tau + \varphi_1)) \\ p_2 \exp(-j(\omega_2 \tau + \varphi_2)) \\ \dots \\ p_{k-1} \exp(-j(\omega_{k-1} \tau + \varphi_{k-1})) \\ p_k \exp(-j(\omega_k \tau + \varphi_k)) \end{bmatrix} \quad (23)$$

gdzie:  $p$ - amplituda sinusoidalnej składowej sygnału pobudzającego,  $\omega_i$ - częstotliwość  $i$ -tej sinusoidalnej składowej sygnału pobudzającego,  $\varphi_i$ - kąt fazowy  $i$ -tej sinusoidalnej składowej sygnału pobudzającego.

W taki przypadku czas niezbędny do wygenerowania sygnału pobudzenia jest zależny od najniższej zastosowanej częstotliwości i wyrażony jest wzorem:

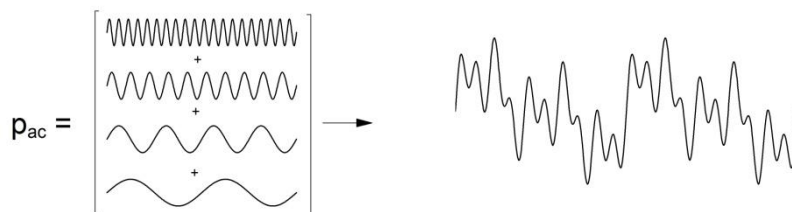
$$t = \frac{n}{f_k}, \quad (24)$$

gdzie:  $f_k$ - najniższa częstotliwość sygnału pobudzającego,  $n$ - liczba okresów najniższej częstotliwości.

Wykorzystanie sygnału multiczęstotliwościowego, w porównaniu do sekwencyjnej generacji sygnału, pozwala na znaczne skrócenie czasu trwania

pomiaru, który zależny jest od dolnej granicy stosowanych częstotliwości. Dodatkowym atutem jest otrzymanie widm o wartościach uśrednionych z pełnego okresu pomiarowego. Dzięki temu unika się niejednoznaczności i zaburzeń widm związanych z brakiem stacjonarności oraz zmianą charakterystyki impedancyjnej układu.

W większości materiałów i procesów, impedancja spada wraz ze wzrostem częstotliwości. Związane jest to z obecnością w układzie elementu pojemnościowego, który powoduje wzrost prądowego sygnału odpowiedzi wraz ze wzrostem częstotliwości. Zasadne jest więc obniżenie w sygnale pobudzającym amplitudy sygnałów o wysokich częstotliwościach. Dzięki temu wypadkowa całkowita amplituda napięciowego sygnału pobudzającego  $p_{ac}$  jest niższa, a amplitudy prądowych sygnałów odpowiedzi są na podobnym poziomie, co ułatwia ich detekcję. Kolejnym czynnikiem umożliwiającym obniżenie amplitudy wypadkowej sygnału  $p_{ac}$  jest odpowiednie ustawienie początkowych przesunięć fazowych poszczególnych składowych w takich sposób, aby maksima sinusoid nie nakładały się. Jakość generowanego sygnału jest lepsza, gdy częstotliwości odpowiadają liczbom pierwszym oraz gdy zawierają wyłącznie całkowitą liczbę okresów wewnątrz jednostkowego przedziału czasu przeznaczonego na wykonanie pomiaru.



Rysunek 8. Przykładowa kompozycja multyczęstotliwościowego sygnału pobudzenia  $p_{ac}$  złożonego z czterech składowych.

Przeprowadzając pomiary impedancyjne z wykorzystaniem multyczęstotliwościowego sygnału pobudzenia  $p_{ac}$  można stosować dodatkowy sygnał  $p_{dc}$ . Może to być sygnał o stałej wartości lub zmienny w

czasie. Należy jednak pamiętać, by zachować pseudostacjonarność układu, co ogranicza szybkość zmian składowej  $p_{dc}$ .

### 4.3. Analiza sygnału odpowiedzi

Otrzymanie widma impedancyjnego na podstawie multisinusoidalnego sygnału pobudzenia oraz zarejestrowanej odpowiedzi wymaga zastosowania operacji matematycznej, której wynikiem jest amplituda oraz przesunięcie fazowe każdej składowej sygnału. Powszechnie stosowane w tym celu przekształcenie Fouriera poddaje analizie cały sygnał i nie pozwala na przypisanie wyniku do konkretnego czasu. W przypadku prowadzenia pomiarów na układach zmiennych w czasie, niemożliwe staje się przypisanie uzyskanych widm impedancyjnych do odpowiedniego stanu układu. Należy zatem zastosować przekształcenie, które dawałoby w wyniku informację o lokalizacji widma w dziedzinie czasu. Taką możliwość daje krótkoczasowa transformacja Fouriera (STFT). Jest to modyfikacja klasycznego przekształcenia Fouriera, z tym, że sygnał jest dodatkowo mnożony przez odpowiednią funkcję okna. Jej maksimum jest zlokalizowane w określonym miejscu dziedziny czasu, natomiast poza oknem dąży do zera. W związku z tym uzyskane widmo odpowiada konkretnemu momentowi, a co za tym idzie konkretnemu stanowi, w którym znajdował się badany układ. Powtarzając tę operację dla kolejnych przedziałów czasowych uzyskiwana jest charakterystyka czasowo częstotliwościowa sygnału.

$$STFT(t, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(\tau) \gamma(\tau - t) \exp(-j\omega\tau) d\tau, \quad (25)$$

gdzie:  $STFT(t, \omega)$ - transformata STFT sygnału  $s(\tau)$ ,  $t$ - czas lokalizacji okna,  $\gamma(\tau)$ -okno analizujące.

Rozdzielczość czasowa  $\Delta t$  oraz częstotliwościowa  $\Delta f$  są ze sobą w ścisłej relacji. Wzrost jednej z nich powoduje spadek drugiej i odwrotnie. Na przykład przy zastosowaniu okna w postaci funkcji Gaussa relację tą można przedstawić w postaci:

$$\Delta t * \Delta f = \frac{1}{4\pi}. \quad (26)$$

Zależność tą można wykorzystać do określenia minimalnej częstotliwości występującej w sygnale pobudzenia. Zakładając, że może być ona obarczona względnym błędem

$$k = \frac{\Delta f}{f_{min}}, \quad (27)$$

minimalna częstotliwość składowej sygnału wynosi:

$$f_{min} = \frac{1}{4\pi k \Delta t}. \quad (28)$$

Wynika z tego, że uzyskanie widm impedancyjnych krótkich przedziałów czasowych wymaga ograniczenia dolnego pasma częstotliwościowego.

W praktyce pomiary impedancyjne wykonywane są przy użyciu metod cyfrowych. Zasadne jest wtedy użycie dyskretnej formy krótkoczasowego przekształcenia Fouriera (STDFT). Analiza sygnału nie odbywa się poprzez mnożenie sygnału przez funkcję okna, lecz przez zastosowanie prostokątnego okna, które analizuje odcinki o skończonej długości  $L$  i środkach umiejscowionych w konkretnych momentach czasu. Analizowany przedział czasowy określony jest wzorem:

$$\Delta t = \frac{L}{f_s}, \quad (29)$$

gdzie  $f_s$  jest częstotliwością próbkowania, a  $L$  długością okna wyrażoną poprzez liczbę próbek.

Częstotliwość próbkowania oraz długość okna są parametrami wyznaczającymi zakres częstotliwości użyty w sygnale pobudzenia. Najwyższa częstotliwość ograniczona jest częstotliwością próbkowania i nie może przekraczać połowy jej wartości. Natomiast najniższa częstotliwość ograniczona jest długością okna analizującego, w którym musi zmieścić się przynajmniej jeden pełny okres sygnału. W praktyce, aby wykonać wiarygodny pomiar, okno analizujące musi zawierać od 5 do 10 okresów.

Przy doborze częstotliwości poszczególnych składowych należy pamiętać, by wszystkie one posiadały pełne okresy w obrębie okna analizującego:

$$f_i = \frac{nf_s}{L-1}. \quad (30)$$

W przeciwnym wypadku obserwowany będzie efekt przecieku widma. Można wtedy zastosować okno analizujące inne niż prostokątne, lecz uzyskane wyniki nie będą tak dokładne jak przy oknie prostokątnym.

## 5. Cel i zakres pracy

Celem pracy było określenie przydatności technik impedancyjnych w lokalnych pomiarach elektrycznych z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (AFM). Znajomość lokalnych charakterystyk impedancyjnych materiałów umożliwia określenie miejsc o większym lub mniejszym przewodnictwie. Poruszona została również kwestia wpływu siły docisku sondy do próbki na rejestrowane wartości.

Zakres pracy obejmował przygotowanie układu pomiarowego umożliwiającego pomiar impedancji kontaktu sondy mikroskopu z próbką za pomocą klasycznej lub dynamicznej odmiany spektroskopii impedancyjnej. Impedancja w wersji klasycznej mierzona była punktowo, na próbkach zniszczonych przez korozję międzykrystaliczną. Celem było określenie, czy możliwe jest zaobserwowanie zmian impedancji w obrębie granic ziaren materiału zniszczonego oraz niezniszczonego. Natomiast dynamiczna spektroskopia impedancyjna została wykorzystana w mapowaniu rozkładu przewodnictwa na powierzchni różnych próbek oraz do określenia wpływu siły docisku sondy do powierzchni na wielkość impedancji. W tym pomiarach charakterystyka kontaktu sonda-próbka ulegała gwałtownym zmianom, więc zastosowany musiał być tryb dynamiczny spektroskopii impedancyjnej.



## 6. Metodyka i materiały

### 6.1. Materiały

Badaniom mikroskopowym poddany został szereg materiałów, głównie metali, które przed pomiarem musiały zostać odpowiednio przygotowane, w zależności od ich stanu wyjściowego oraz celu badań. W tabeli 1 zestawiono wszystkie materiały wraz z opisem ich przygotowania.

Tabela 1. Wykaz próbek poddanych badaniom oraz opis ich przygotowania.

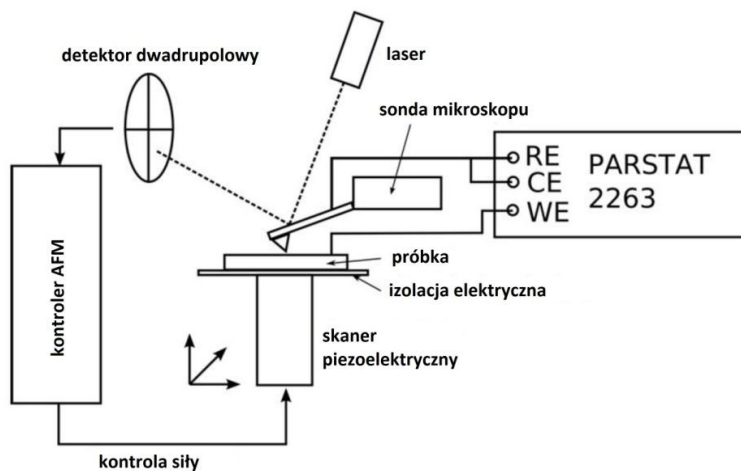
Material	Opis próbki oraz sposobu przygotowania
złoto	Próbka była komercyjnie dostępnym kryształem z nanowagi kwarcowej z napyloną warstwą złota o grubości 100 nm na międzywarstwie chromu o grubości 10 nm. Przygotowanie polegało na umyciu kryształu w acetonie w myjce ultradźwiękowej.
Diament domieszkowany borem	Komercyjnie dostępna sonda CDTP-NCHR do mikroskopu AFM, wykonana z diamentu domieszkowanego borem, w postaci warstwy o grubości 70 nm, na podłożu krzemowym. Podana przez producenta rezystywność domieszkowanego diamentu była w granicach 0,003 do 0,005 $\Omega \cdot \text{cm}$ . Próbka była przed pomiarem oczyszczona w acetonie w myjce ultradźwiękowej.
Stal stopowa AISI 304	Próbka została wyszlifowana na papierze ściernym o malejącym ziarnie aż do gradacji 4000. Wypolerowana przy użyciu zawiesiny diamentu polikrystalicznego o wielkości cząstek 3 $\mu\text{m}$ , a następnie zawiesiny krzemionki o wielkości ziaren 0,05 $\mu\text{m}$ . Przed pomiarem próbka została oczyszczona w acetonie w myjce ultradźwiękowej oraz pozostawiona na 24 godziny na powietrzu w celu wytworzenia warstwy pasywnej. Grubość takiej warstwy wynosi 1-3 nm (Olsson & Landolt, 2003).

<p>Stal stopowa AISI 304 uczulona na korozję międzykrystaliczną</p>	<p>Próbka została wykonana zgodnie z normą ASTM G108-94. Wpierw została uczulona przez jedną godzinę w temperaturze 675°C. Następnie wyszlifowana na papierze ściernym o rosnącej gradacji aż do wartości 2500, wypłukana i wysuszona w strumieniu gorącego powietrza. W kolejnym etapie wypolerowana przy użyciu zawiesiny <math>Al_2O_3</math>, wypłukana w wodzie destylowanej, odtłuszczona, wypłukana w etanolu i wysuszona.</p>
<p>Stal typu duplex</p>	<p>Próbka została wyszlifowana na papierze ściernym o malejącym ziarnie aż do gradacji 4000. Wypolerowana przy użyciu zawiesiny diamentu polikrystalicznego o wielkości cząstek 3 <math>\mu m</math>, a następnie zawiesiny krzemionki o wielkości ziaren 0,05 <math>\mu m</math>. Przed pomiarem próbka została oczyszczona w acetonie w myjce ultradźwiękowej oraz pozostawiona na 24 godziny na powietrzu w celu wytworzenia warstwy pasywnej.</p>
<p>żeliwo</p>	<p>Ze względu na wyraźnie widoczne i rozróżnialne fazy nawet bez przygotowania, proces przygotowania próbki został skrócony do minimum. Próbka została wyszlifowana na papierze ściernym o malejącym ziarnie aż do gradacji 2500. Następnie wypolerowana przy użyciu komercyjnie dostępnej pasty polerskiej przeznaczonej do stali. Przed pomiarem próbka została oczyszczona w acetonie w myjce ultradźwiękowej.</p>
<p>Stopy aluminium AA 2024 oraz AA 2024-T3</p>	<p>Próbki zostały przygotowane zgodnie z normą ASTM G110-92(2009). Wpierw przez jedną minutę w odczynniku trawiącym (945 ml wody, 50 ml 70% kwasu azotowego, 5 ml 48% kwasu fluorowodorowego) w temperaturze 93°C, następnie wypłukane w wodzie, zanurzone na jedną minutę do 70% kwasu azotowego,</p>

	<p>ponownie wypłukane i wysuszone w powietrzu.</p> <p>Wytrawione próbki zostały poddane testowi na korozję międzykrystaliczną poprzez zanurzenie przez jedną minutę w roztworze (57 g chlorku sodu i 10 ml nadtlenku wodoru) rozcieńczonym do 1L, a po teście wypłukane w wodzie.</p>
--	---

## 6.2. Spektroskopia Impedancyjna (IS) w trybie SPM

Pomiary IS prowadzone były z wykorzystaniem potencjostatu Parstat 2263 firmy Princeton Applied Research (USA). Układ pomiarowy został przedstawiony na rysunku 9. Zakres użytych częstotliwości mieścił się w przedziale od 1MHz do 10Hz, a amplituda sygnału pobudzającego wynosiła 100mV. Badana próbka podłączona była jako elektroda pracująca, natomiast przewodząca sonda spełniała jednocześnie rolę elektrody referencyjnej i pomocniczej. Sonda DCP 20 (NT-MDT, Rosja) wykonana była z azotku krzemu pokrytego diamentem polikrystalicznym domieszkowanym azotem w celu poprawienia przewodnictwa. Stała sprężystości dźwigienki wynosiła 46 N/m. Nominalny promień ostrza sondy wynosił 50-70 nm, zatem powierzchnia kontaktu sondy z próbką była niewielka.

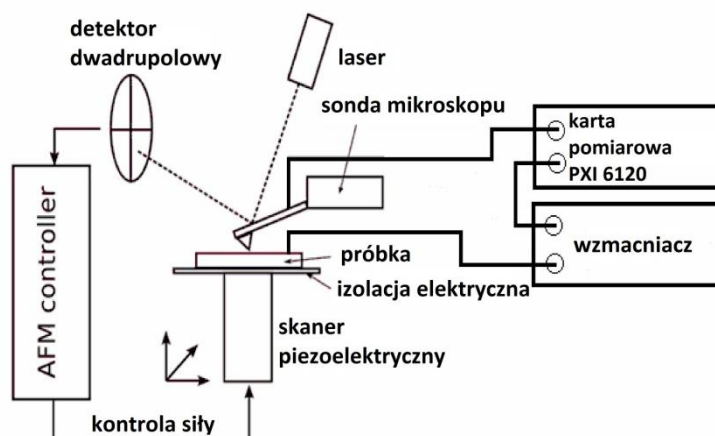


Rysunek 9. Układ pomiarowy w trybie spektroskopii impedancyjnej.

### 6.3. Dynamiczna Spektroskopia Impedancyjna (DIS) w trybie SPM

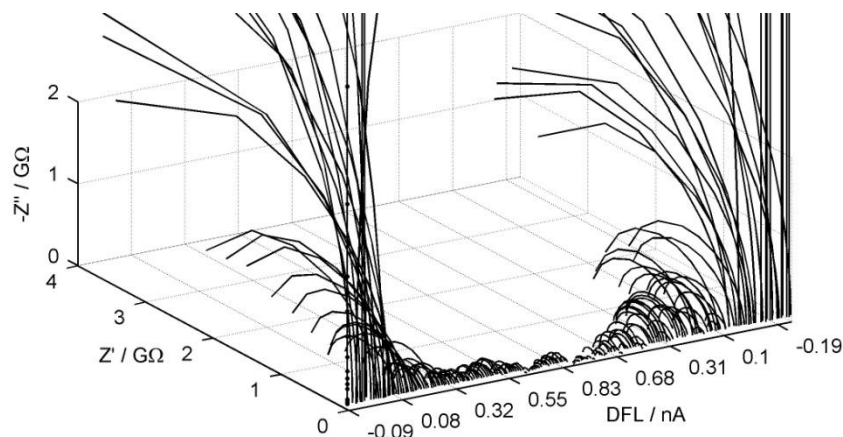
Pomiary DIS zamiast potencjostatu wykorzystywały kartę pomiarową PXI 6120 (National Instruments, USA) oraz wzmacniacz prądowy SR570 (Stanford Research Systems, USA). Układ pomiarowy został przedstawiony na rysunku 10. Sonda pomiarowa CDTP-NCHR wykonana była z azotku krzemu i pokryta warstwą polikrystalicznego diamentu domieszkowanego borem. Stała sprężystości dźwigienki wynosiła 110 N/m, była zatem sztywniejsza i zapewniała lepszy docisk ostrza do próbki. Promień ostrza był relatywnie duży i wynosił między 200 a 300 nm dzięki czemu kontakt sondy z próbką miał dużą powierzchnię i niską impedancję.

W przypadku pomiarów impedancyjnych ze zmienną siłą docisku sondy do powierzchni wykorzystywany był pakiet 15 częstotliwości z zakresu 70 Hz do 4.01 kHz. Amplitudy mieściły się w przedziale od 50 mV dla częstotliwości wysokich do 100 mV dla częstotliwości niskich. Początkowe przesunięcia fazowe zostały dobrane losowo, dzięki czemu wypadkowa amplituda multisinusoidalnego sygnału pobudzającego nie przekraczała 0.6 V.



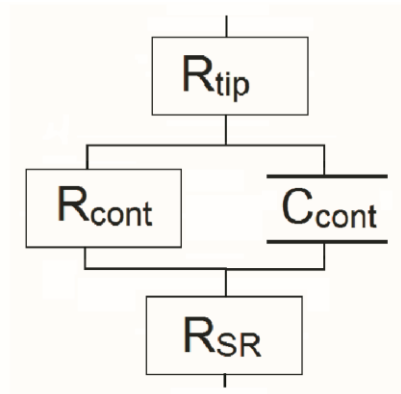
Rysunek 10. Układ pomiarowy w trybie dynamicznej spektroskopii impedancyjnej.

Zastosowany pakiet zawierał częstotliwości, które umożliwiały wykorzystanie krótkiego okna analizującego o długości 0.1 sekundy. Taka rozdzielczość czasowa była wystarczająca do zarejestrowania zmian charakteru impedancji ostrze sondy-próbka podczas zmieniającej się siły docisku. Jednym z kanałów rejestrowany był sygnał DFL, który następnie był uśredniany wewnątrz każdego okna analizującego i w ten sposób możliwa była korelacja impedancji z dociskiem sondy do próbki. Przykładowa zmiana widm w funkcji sygnału DFL została przedstawiona na rysunku 11.



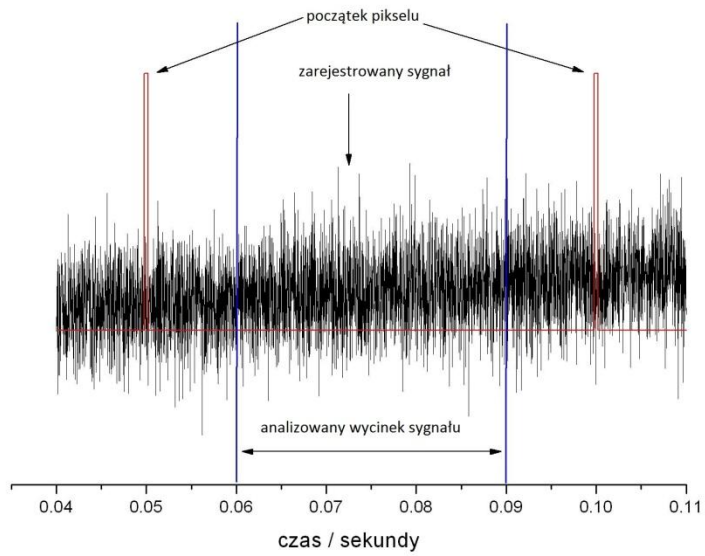
Rysunek 11. Przykładowa zmiana widm impedancyjnych w funkcji sygnału DFL.

W celu obliczenia parametrów  $R$  (rezystancja) i  $C$  (pojemność) zastosowano komercyjny program ZSimpWin oraz model układu zastępczego zaproponowany przez O'Hayre (O'Hayre i in. 2004). Schemat modelu wraz z oznaczeniami przedstawiono na rysunku 12. Oczekiwana pojemność kontaktu sonda-próbka była w zakresie atto Faradów (Shao i in., 2003), więc znacznie poniżej wartości uzyskiwanych w pomiarach IS oraz DIS. Pomiar impedancji szeregu rezystorów wykazał, że składowa urojona (pojemność) pochodziła od układu pomiarowego, lecz składowa rzeczywista odpowiadała wartościom nominalnym. W związku z tym po dopasowaniu widm i obliczeniu składowych  $R$  i  $C$ , pojemność była odrzucana. Analizowana i prezentowana na rysunkach była sumaryczna rezystancja układu  $R_{total}=R_{tip}+R_{cont}+R_{SR}$ , jako wartość prawidłowo zmierzona i najbardziej znacząca.



Rysunek 12. Schemat modelu układu zastępczego zaproponowany przez O'Hayre, gdzie:  $R_{tip}$  – rezystancja sondy pomiarowej,  $R_{cont}$  – rezystancja kontaktu,  $C_{cont}$  – pojemność kontaktu,  $R_{SR}$  – rezystancja rozproszenia (O'Hayre i in. 2004).

W przypadku pomiarów impedancyjnych w trakcie skanowania topograficznego, dolna granica częstotliwości musiała zostać podniesiona do 500 Hz. Maksymalna długość okna mogła w tym przypadku wynosić 0.01 sekundy. Skanowanie było wykonywane w na planie kwadratu o wymiarach 128x128 pikseli. Czas przypadający na poszczególne pikseli został ustalony na 0.05 sekundy. Okno analizujące musiało zawierać się w tym okresie i zostało określone na 0.03 sekundy, ze środkiem pokrywającym się ze środkiem przedziału czasowego przypadającego na pojedynczy pikseli mapy topograficznej. Naddatki czasowe po obu stronach okna analizującego miały na celu upewnienie się, że sonda w trakcie pomiaru impedancyjnego jest nieruchoma. Początek pomiaru każdego pikseli mapy topograficznej był oznaczany przez impuls napięciowy generowany przez mikroskop. Schemat procedury został przedstawiony na rysunku 13.



Rysunek 13. Schemat wyboru zakresu zawierającego sygnał do analizy.

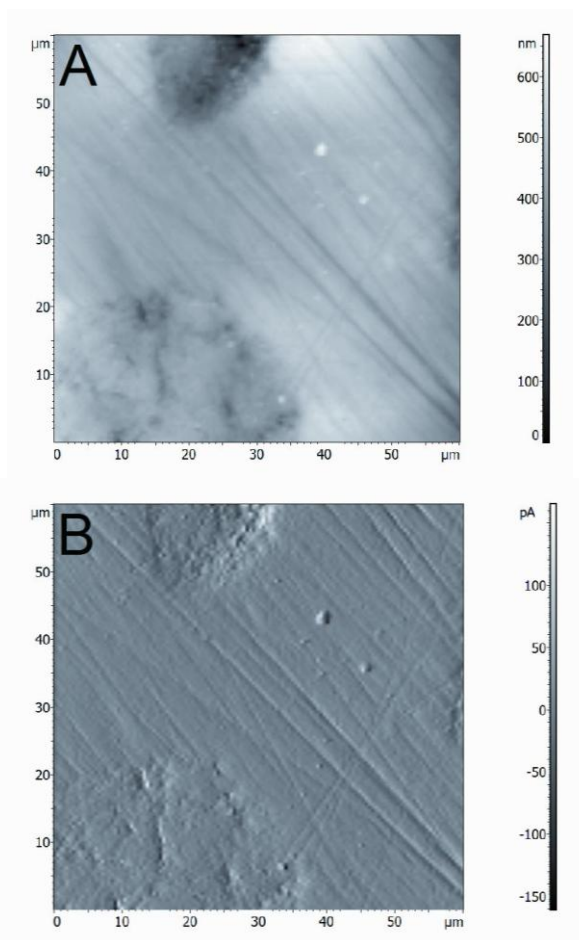
## **7. Wyniki i dyskusja**

### **7.1. Tworzenie map rezystancyjnych za pomocą techniki Dynamicznej Spektroskopii Impedancyjnej**

Jako materiał do lokalnych pomiarów impedancyjnych realizowanych w trakcie skanowania topograficznego mikroskopem AFM wybrano żeliwo. Jest to materiał dwufazowy, składający się z ferrytu zawierającego wtrącenia w postaci grafitu. Obie fazy różnią się własnościami elektrycznymi, mechanicznymi oraz stanem powierzchni. Pomimo przechowywania próbki w eksykatorze, osnowa ferrytu mogła ulec utlenieniu powierzchni. Różnice wynikają z charakteru obu materiałów, jeden jest metalem, a drugi ceramiką. Duże różnice we własnościach obu faz sprawiły, że żeliwo było dobrym materiałem do weryfikacji działania metody pomiarowej.

Obrazy topograficzny oraz konturowy żeliwa sferoidalnego pokazane są na rysunku 14. W dolnej oraz górnej części obrazów widoczne są dwa sferyczne wtrącenia grafitu. Mapa rezystancyjna (Rys. 15) została zarejestrowana równolegle z obrazem topograficznym i konturowym, podczas jednego skanowania. W związku z tym obrazy 14 i 15 przedstawiają dokładnie ten sam obszar.



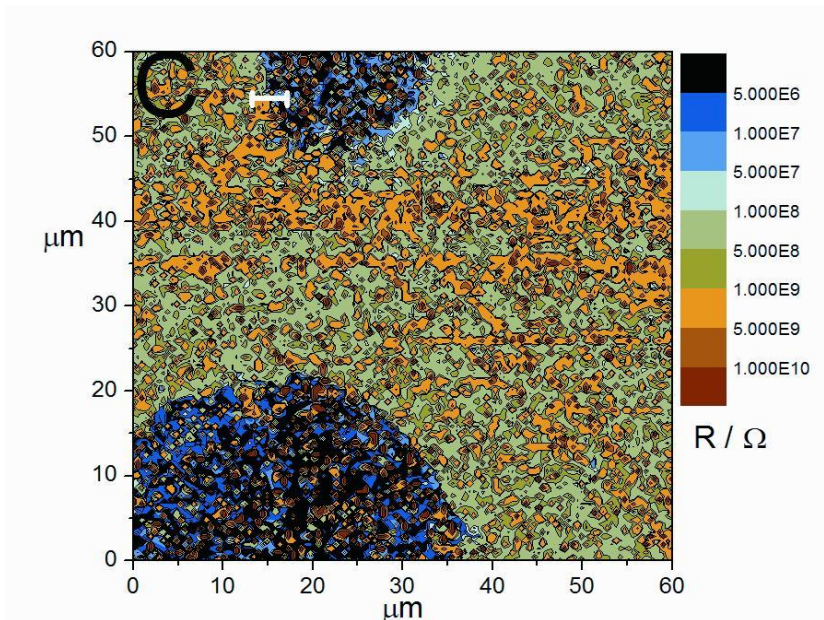


Rysunek 14. Obraz wysokościowy (topograficzny) – A, oraz konturowy – B, próbki żeliwa sferoidalnego.

Przykładowe widma odpowiadające białej linii w górnej części mapy rezystancyjnej zostały przedstawione na rysunku 16. Należy podkreślić, że rejestrowane zmiany impedancji mają charakter względny. Początkowe widma wykazują wysoką impedancję, gdyż były zarejestrowane na osnowie ferrytu. Następnie widoczny jest gwałtowny spadek impedancji, który związany jest z przesunięciem sondy z osnowy na wtrącenie grafitu.

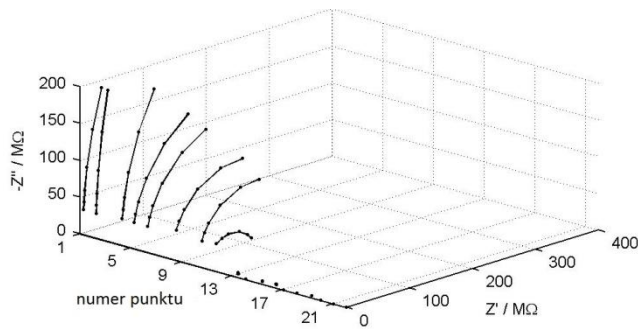
Rezystancja i pojemność zostały obliczone zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale "Metodyka i materiały". W związku z tym wartości przedstawione na rysunku 15 są wartościami rezystancji. Dzięki prowadzeniu pomiarów elektrycznych w trakcie obrazowania topograficznego, możliwa jest

bezpośrednia korelacja wartości rezystancji z topografią próbki. Rysunek 15 pokazuje, że rezystancja kontaktu sonda-grafit jest niższa niż rezystancja kontaktu sonda-ferryt. Obserwowane są pewnego rodzaju niedokładności i miejscowe skoki rezystancji, należy jednak pamiętać, że powierzchnia nie była idealnie gładka i równa, a geometria kontaktu sondy z próbką zmieniała się w trakcie skanowania.



Rysunek 15. Mapa rozkładu rezystancji  $R_{total}$  zarejestrowana na próbce żeliwa sferoidalnego. Mapa odpowiada obszarom z rysunku 14.

Skonowanie odbywało się w trybie kontaktowym, przy stałej sile docisku. Nasuwa się pytanie jaki wpływ na uzyskane wyniki ma twardość materiału podłoża. Przy zastosowaniu stałej siły, sonda bardziej zagłębi się w materiał miękki, przez co kontakt sonda-próbka będzie zwiększony. Skutkiem tego będzie mniejsza rezystancja, niż na materiale o podobnych własnościach elektrycznych, lecz większej twardości.



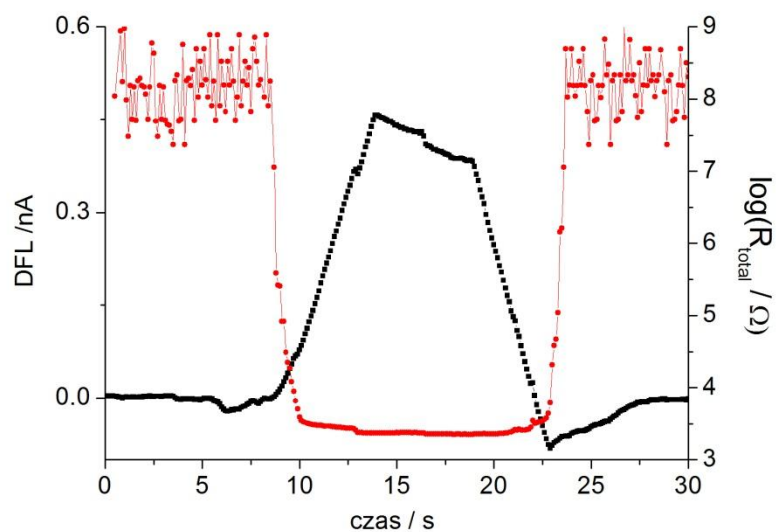
Rysunek 16. Widma impedancyjne odpowiadające białej linii na rysunku 15. Zmiana charakteru widm wynika z przejścia sondy pomiarowej z osnowy ferrytu (widma 1-10) na wydzielenie grafitu (widma 11-22).

Niska rezystancja na graficie w porównaniu do ferrytu jest prawdopodobnie skutkiem złożenia trzech elementów: grafit jest materiałem dobrze przewodzącym, jego powierzchnia była wolna od zanieczyszczeń i tlenków, relatywnie niska twardość zapewniła lepszy i większy kontakt sondy z próbką.

## 7.2. Wpływ twardości podłoża na uzyskiwane wyniki pomiarów impedancyjnych

Pomiary impedancji w funkcji docisku zostały przeprowadzone dla trzech, znacznie różniących się własnościami materiałów. Było to złoto, diament domieszkowany borem oraz stal typu 304. W związku z tym badane były trzy rodzaje układów: półprzewodnik (sonda pomiarowa)-metal, półprzewodnik-półprzewodnik oraz półprzewodnik-izolator-metal.

Jako pierwszy przebadany został układ sonda-złoto, aby określić impedancję na wysoce przewodzącym podłożu. W zastosowanym przedziale częstotliwości impedancja miała charakter rezystancyjny i kąt fazowy wynosił zero ( $\phi=0$ ). Podczas docisku rezystancja spadała do 2-3 k $\Omega$ . Rezystancyjny charakter kontaktu sondy pokrytej złotem ze złotym podłożem szerokim zakresie częstotliwości (40 Hz – 30 MHz) został zaobserwowany przez Shao i in. (2003). Rysunek 17 przedstawia całkowitą rezystancję  $R_{total}$  oraz sygnał DFL w funkcji czasu.

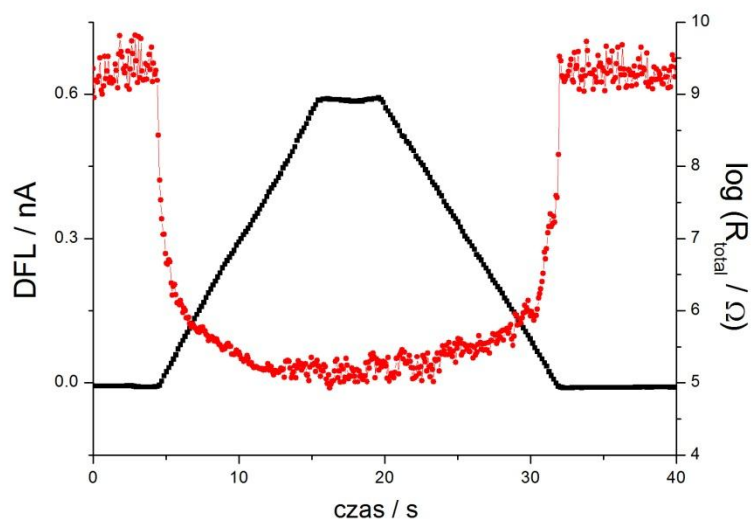


Rysunek 17. Sygnał DFL (■) oraz logarytm z całkowitej rezystancji  $R_{\text{total}}$  (●) w funkcji czasu na próbce złota.

Możliwe jest skorelowanie rezystancji z ugięciem dźwigni, które jest proporcjonalne do siły wywieranej przez sondę na próbkę. Rezystancja gwałtownie spadła w momencie zetknięcia sondy z próbką i wzrost siły nie powodował znaczącego spadku rezystancji. Środkowa część wykresu, od 15-tej do 20-tej sekundy, jest momentem zatrzymania skanera piezoelektrycznego w jego dolnym położeniu. Siła wywierana przez ostrze sondy spowodowała odkształcenie plastyczne próbki ze złota przez co nastąpił spadek sygnału DFL. Po przystanku, odciążenie zostało powoli zdjęte, lecz rezystancja pozostawała na niskim poziomie, nawet przy ujemnej sile. Wskazuje to na przyciąganie ostrza sondy przez siły adhezji i utrzymanie fizycznego kontaktu sondy z próbką. W momencie zrównoważenia się sił sprężystości oraz adhezji nastąpiło zerwanie kontaktu i nagły wzrost rezystancji. Bardzo niska rezystancja w całym zakresie zastosowanych sił świadczy o tym, że złoto jest bardzo dobrym przewodnikiem, a powierzchnia próbki była wolna od zanieczyszczeń.

Drugim układem był kontakt sondy z diamentem domieszkowanym borem. W układzie tym obserwowana była składowa pojemnościowa.

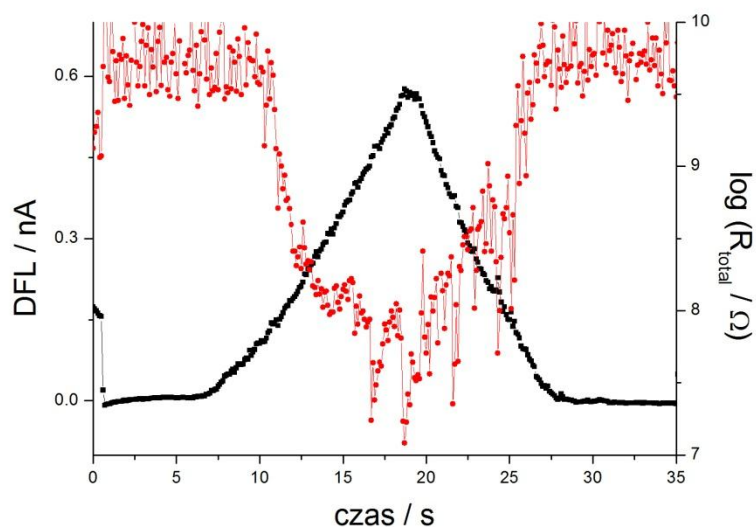
Obliczenie parametrów R i C widma pozwoliło na wyrugowanie pojemności oraz przedstawienie jedynie wartości rezystancji całkowitej  $R_{\text{total}}$ . Sygnał DFL oraz  $R_{\text{total}}$  zostały przedstawione na rysunku 18. Zaobserwować można wyraźne zmiany w rezystancji kontaktu sonda-próbka. Zaczęła ona spadać w momencie zetknięcia się ostrza sondy z podłożem, lecz zmiana nie jest tak gwałtowna jak na złocie. Widoczny jest ciągły spadek rezystancji aż do osiągnięcia siły maksymalnej. W trakcie przystanku skanera w dolnej pozycji nie zauważono zmian. Próbka z diamentu nie uległa deformacji i siła nacisku została na tym samym poziomie. Rezystancja również nie uległa zmianie w tym okresie. W trakcie zdejmowanie obciążenia rezystancja rosła aż do osiągnięcia poziomu wyjściowego. Siła adhezji nie została tym razem zaobserwowana i kontakt ostrza sondy z próbką został zerwany przy sile równej 0.



Rysunek 18. Sygnał DFL (■) oraz logarytm z całkowitej rezystancji  $R_{\text{total}}$  (●) w funkcji czasu na próbce diamentu domieszkowanego borem.

Ostatni system, złożony z ostrza sondy oraz stali typu 304 pokrytej warstwą pasywną, wykazywał najwyższą impedancję. Składowa pojemnościowa impedancji została wyeliminowana tak jak miało to miejsce w przypadku diamentu. Rysunek 19 przedstawia rezystancję  $R_{\text{total}}$  badanego układu w funkcji czasu. W tym układzie spadek rezystancji następował dopiero

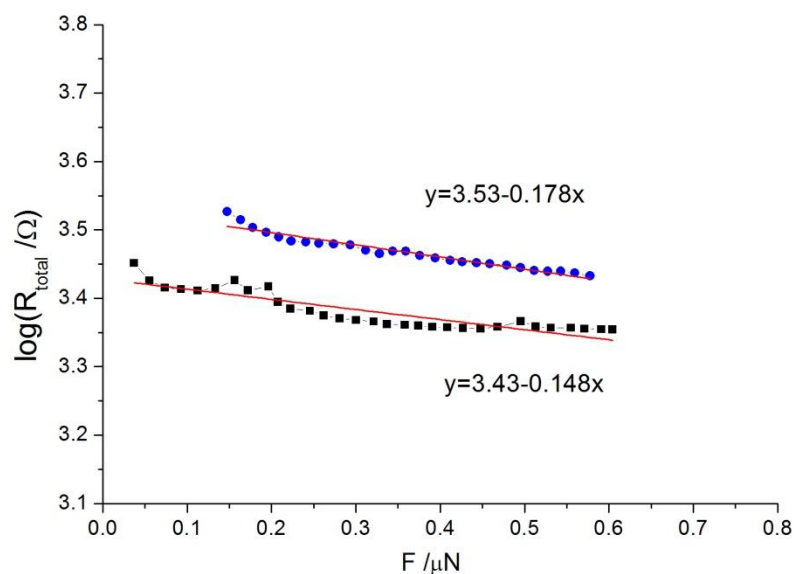
po zetknięciu sondy z próbką. Mogło to być spowodowane obecnością warstwy pasywnej izolującej kontakt elektryczny. Minimum na wykresie rezystancji wystąpiło w momencie maksymalnego obciążenia próbki, a powierzchnia kontaktu była największa. Krótki postój skanera piezoelektrycznego w dolnej pozycji nie wpływa na zmianę geometrii oraz rezystancji kontaktu. Po odciążeniu sondy, rezystancja wzrosła do poziomu początkowego. W tym przypadku, moment utraty kontaktu elektrycznego wyprzedza moment zerwania kontaktu fizycznego.



Rysunek 19. Sygnał DFL (■) oraz logarytm z całkowitej rezystancji  $R_{total}$  (●) w funkcji czasu na próbce stali AISI 304.

Aby móc porównać wyniki pomiarów impedancji w funkcji docisku należy nadać im wymiar liczbowy. Nie możliwe jest określenie zagłębienia oraz powierzchni kontaktu ostrza sondy z próbką w sposób ciągły w trakcie pomiaru. W związku z tym zaproponowano korelację impedancji z siłą przyłożoną do sondy, czy wprost do wartości DFL odpowiadającej ugięciu dźwigni. Rysunek 20 przedstawia typowy dla złota przebieg rezystancji  $R_{total}$  w funkcji docisku podczas obciążania i odciążania sondy. Oba przebiegi wyraźnie się od siebie różnią na skutek odkształcenia plastycznego materiału

próbki. Podczas odciążania ostrze sondy ma relatywnie duży kontakt z podłożem i rezystancja jest niska aż do osiągnięcia przez siłę ujemnej wartości.



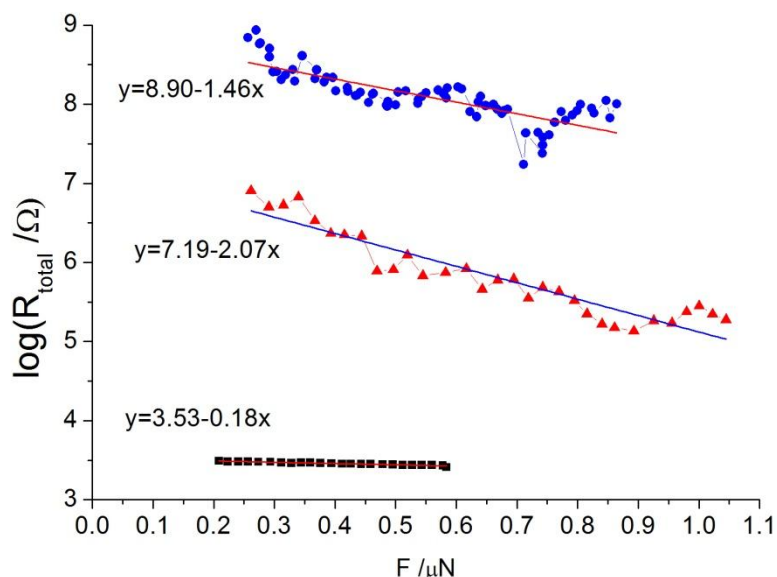
Rysunek 20. Typowy wykres rezystancji  $R_{\text{total}}$  na złocie w funkcji siły podczas obciążania (●) oraz odciążania (■).

Intencją było wyeliminowanie wpływu odkształcenia materiału na otrzymywane wyniki rezystancji. W związku z tym zdecydowano, że tylko krzywe obciążania zostaną poddane analizie. Ich górne części (40-60% punktów pomiarowych poniżej maksymalnej siły na rysunkach 17, 18 i 19) zostały dopasowane do funkcji liniowej  $y = ax + b$ , gdzie  $y$  jest logarytmem rezystancji  $R_{\text{total}}$  i  $x$  jest siłą wyrażoną w mikro Newtonach. Celem odrzucenia początkowych zakresów zależności siła-rezystancja było wyeliminowanie wpływu chropowatości podłoża oraz obszaru krzywych, gdzie kontakt ostrza sondy z podłożem nie był ustabilizowany.

Celem tej procedury było określenie wartości rezystancji niezależnej od powierzchni kontaktu, w momencie inicjowania kontaktu fizycznego ostrza sondy i próbki. Powierzchnia wtedy nie jest odkształcona, a taki kontakt został nazwany „kontaktem zerowym”. Rezystancja kontaktu zerowego określona jest przez wyraz wolny ( $b$ ) w funkcji  $y = ax + b$ . Współczynnik kierunkowy

$a$  określa zależność rezystancji od siły. Kontakt zerowy jest pojęciem teoretycznym, określającym kontakt w momencie zetknięcia ostrza sondy z próbką, a siła wynosi wtedy 0. Powierzchnia pod ostrzem nie jest w żaden sposób zdeformowana.

Pozwala to porównywać własności elektromechaniczne próbek przebadanych za pomocą tej samej sondy pomiarowej. Rysunek 21 przedstawia typowe zmiany rezystancji  $R_{total}$  w funkcji siły wywieranej przez sondę na próbkę. Uzyskane wyniki wskazują, że rezystancja kontaktu sonda-złoto jest niska i słabo zależna od zastosowanej siły. Złoto, jako bardzo dobry przewodnik, zapewnia bardzo dobry kontakt elektryczny nawet przy zastosowaniu niewielkiej siły docisku, a wzrost siły nie powoduje znaczącej zmiany rezystancji. Jest to potwierdzone przez niski współczynnik kierunkowy prostej, wynoszący  $-0.18 \pm 0.05$  oraz niską wartość logarytmu rezystancji  $R_{total}$  ( $3.53 \pm 0.32$ ) dla siły  $F$  równej 0.



Rysunek 21. Typowe przebiegi zależności rezystancja  $R_{total}$  na złocie (■), diamencie (▲) oraz stali 304 SS (●) w funkcji siły docisku podczas obciążania sondy. Czarna linia jest dopasowaniem funkcji liniowej  $y=a+bx$  do krzywej obciążania na diamencie, niebieska na złocie, a czerwona na stali AISI 304.

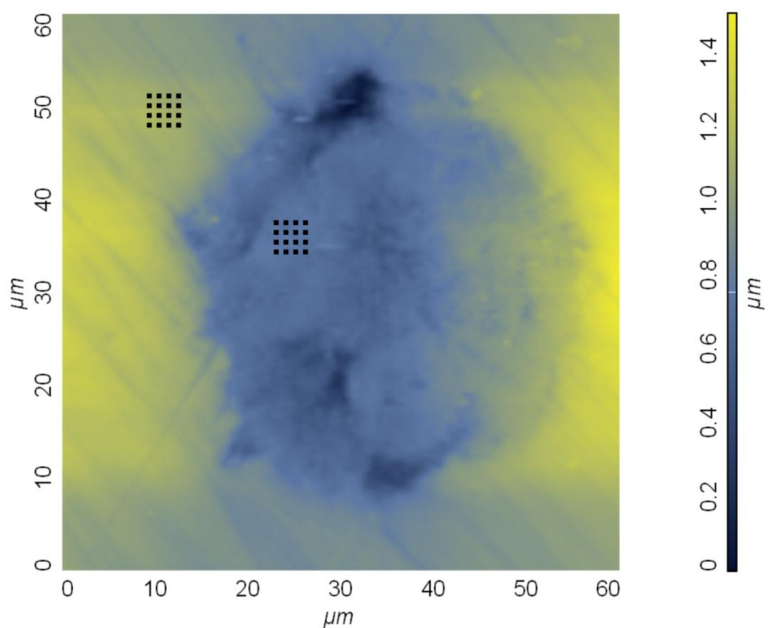


Rezystancja kontaktu sonda-diaament miała wyższą rezystancję kontaktu zerowego oraz większą zależność od siły w porównaniu do kontaktu sondy ze złotem. Diaament domieszkowany borem jest gorszym przewodnikiem niż złoto, co potwierdzone jest przez wartość rezystancji dla siły równej 0 wynoszącą  $5.89 \pm 0.54$ . Diaament, jako materiał bardzo twardy, nie ulega deformacji pod wpływem nacisku wywieranego przez sondę. Nachylenie krzywej zależności rezystancji od siły wynosi  $-0.87 \pm 0.22$ . Pośród przebadanych układów, złącze sondy z stalą typu 304 ma największą rezystancje oraz zależność od przyłożonej siły docisku. Logarytm rezystancji dla siły równej 0 wynosi  $8.9 \pm 0.76$ , a współczynnik kierunkowy funkcji wynosi  $-1.46 \pm 0.44$ . Wynika z tego, że rezystancja znacząco spada wraz ze wzrostem przyłożonej siły.

Wszystkie trzy układy badane były przy użyciu tej samej sondy pomiarowej oraz przy tych samych ustawieniach mikroskopu. Wynika z tego, że różnice w wynikach uzyskanych na trzech odmiennych typach próbek wynikają z różnic we własnościach próbek.

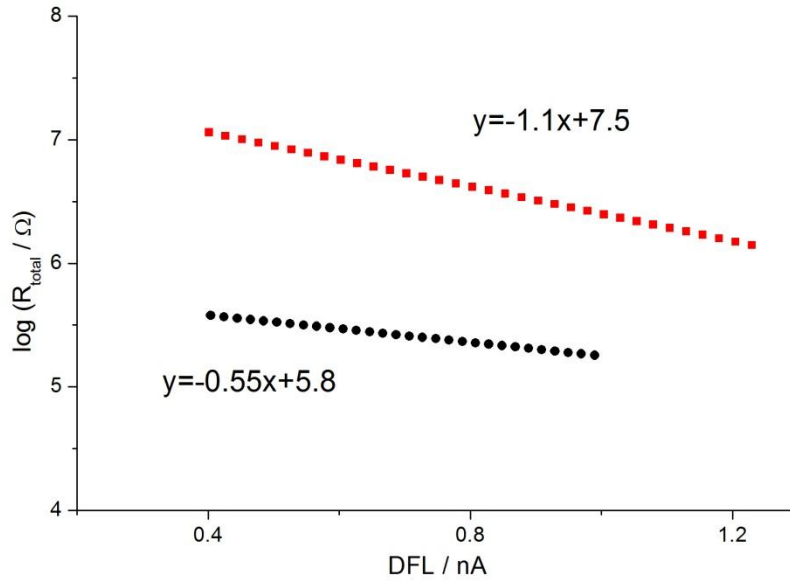
Po scharakteryzowaniu złota diaamentu i stali 304, powrócono bo próbki grafitu. Wpływ twardości podłoża na uzyskiwane wyniki pomiarów impedancyjnych został określony poprzez zarejestrowanie krzywych zależności impedancji od ugięcia dźwigni sondy pomiarowej. 16 takich krzywych zostało zarejestrowanych na wytrąceniu grafitu oraz 16 na osnowie ferrytycznej. Rysunek 22 przedstawia obraz topograficzny z zaznaczonymi punktami pomiaru. Kontrolowany był ruch skanera piezoelektrycznego w kierunku Z i jego zakres został ustalony na stałym poziomie. Wynikiem ruchu skanera była zmiana sygnału DFL (proporcjonalnego do ugięcia dźwigni oraz siły wywieranej przez sondę na próbkę). W związku z tym pomiar prowadzony na materiale miękkim powodował mniejsze ugięcie dźwigni i głębszą penetrację ostrza sondy w badaną powierzchnię niż na materiale twardym. Aby uprościć procedurę obróbki wyników oraz wyeliminować potencjalne źródło błędów zdecydowano, że sygnał DFL nie będzie przeliczany na siłę wyrażaną w Newtonach. Średnia wartość sygnału DFL dla najniższego położenia skanera piezoelektrycznego wynosiła 1 nA na graficie oraz 1.35 nA na ferrycie.

Świadczy to o tym, że osnowa z ferrytu była twardsza niż wtrącenia grafitu, a zatem powierzchnia kontaktu sondy z osnową była mniejsza niż sondy z wydzieleniem grafitu.



Rysunek 22. Obraz topograficzny żeliwa sferoidalnego z zaznaczonymi punktami pomiaru rezystancji w funkcji docisku.

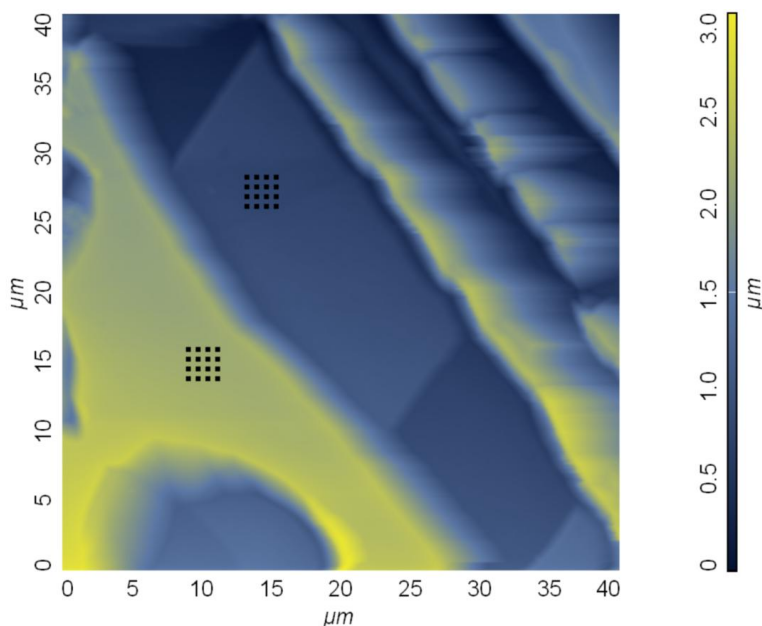
W celu wyeliminowania wpływu siły oraz powierzchni kontaktu na wartość rezystancji, zostało wykorzystane pojęcie "kontaktu zerowego". Rezystancja kontaktu zerowego jest wartością teoretyczną, obliczaną poprzez ekstrapolację zależności rezystancji od ugięcia sondy (DFL) do  $DFL=0$ . Średnie zależności obliczone na podstawie 16 pomiarów na każdej z faz zostały przedstawione na rysunku 23. Rezystancja kontaktu zerowego wynosiła  $0.63 \text{ M}\Omega$  dla grafitu oraz  $3.16 \text{ M}\Omega$  dla ferrytu. Dodatkowo, współczynnik kierunkowy zależności rezystancji od sygnału DFL jest mniejszy na graficie, niż na osnowie.



Rysunek 23. Średnie zależności logarytmu z rezystancji  $R_{\text{total}}$  w funkcji sygnału DFL obliczona na podstawie 16 pomiarów na osnowie ferrytu (■) oraz wydzieleniu grafitu (●).

Zarejestrowane wyniki wskazują na znacząco lepsze przewodzenie prądu przez wydzielenia grafitu, niż osnowę z ferrytu. Stwierdzenie to dotyczy tylko własności powierzchniowych, które mogą się znacząco różnić od własności materiału w jego objętości.

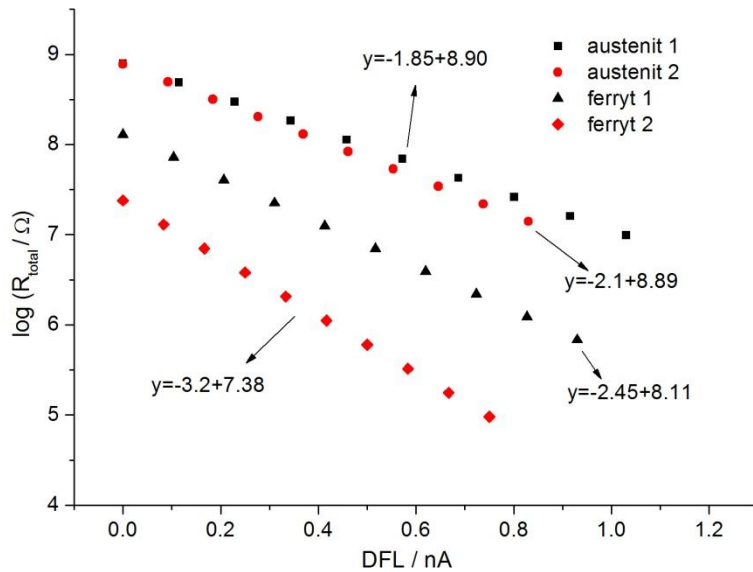
W trzecim etapie jako obiekt badań wybrano stal wysokostopową 2205 typu duplex. Stal ta zawiera dwie fazy: ferryt (międzywęzłowy roztwór węgla w żelazie  $\alpha$ ) oraz austenit (międzywęzłowy roztwór węgla w żelazie  $\gamma$ ). Była to więc próbka o fazach zbliżonych do siebie charakterem, w przeciwieństwie do żeliwa. Obraz topograficzny stali 2205 przedstawiony jest na rysunku 24. Obszary oznaczone jaśniejszym kolorem są wyżej w stosunku do ciemny obszarów. W tym przypadku austenit jest wyżej, a obniżone obszary są ferrytem. Czarnymi kwadratami zaznaczone są punkty, w których zostały wykonane pomiary impedancji w funkcji docisku. 16 takich pomiarów zostało wykonanych na każdej z faz.



Rysunek 24. Obraz topograficzny stali duplex 2205 z zaznaczonymi punktami pomiaru rezystancji w funkcji docisku.

Uśrednione funkcje ukazujące charakter zmian rezystancji  $R_{total}$  w funkcji sygnału na fotodiodzie przedstawia rysunek 25. Dla każdej z faz wykonano pomiary dwukrotnie, przy różnym ustawieniu plamki lasera na belce sondy. Celem tej operacji było sprawdzenie czy charakter zmian będzie podobny. Pomiar pierwszy (austenit 1, ferryt 1) wykonany był przy laserze skierowanym bliżej końca dźwigni, przez co sygnał DFL osiągał większe wartości niż w pomiarze drugim (austenit 2, ferryt 2). Konsekwencją tego była również zmiana nachylenia funkcji opisującej charakter zależności. Wynosiło ono w pierwszym pomiarze -1.85 i -2.45 odpowiednio dla austenitu i ferrytu, a w drugim -2.10 i -3.20. Rezystancja kontaktu zerowego wynosiła  $794 \text{ M}\Omega$  oraz  $776 \text{ M}\Omega$  dla austenitu, a dla ferrytu  $129 \text{ M}\Omega$  oraz  $24 \text{ M}\Omega$ . Jednak przy obu ustawieniach ferryt wykazywał niższą wartość rezystancji dla kontaktu zerowego oraz większą zależność rezystancji od docisku niż austenit. Również maksymalna wartość sygnału DFL w obu przypadkach była większa dla austenitu (1.02 nA and 0.83 nA) niż dla ferrytu (0.93 nA and 0.75 nA). Wynika z tego, że austenit jest twardszy, gorzej przewodzi prąd przez swoją

powierzchnię, a zwiększanie docisku nie powoduje tak szybkiego spadku rezystancji jak w przypadku ferrytu.



Rysunek 25. Średnie zależności logarytmu z rezystancji  $R_{\text{total}}$  w funkcji sygnału DFL obliczona na podstawie 16 pomiarów na fazie ferrytu ( $\blacklozenge, \blacktriangle$ ) oraz 16 pomiarów na austenicie ( $\blacksquare, \bullet$ ). Dla każdej fazy zostały wykonane dwie serie pomiarów w dwóch różnych konfiguracjach mikroskopu.

Wykonanie pomiarów indencyjnych przy użyciu mikroskopu AFM jest możliwe, lecz należy pamiętać, że nie jest to urządzenie przeznaczone stricte do tego typu pomiarów. W szczególności, gdy badane są twarde materiały, jak na przykład metale. Na skutek zbyt małej penetracji sondy w powierzchnię próbki nie możliwe jest wyznaczenie bezwzględnej wartości twardości. Z tego względu nanoindenter powinien być bardziej użyteczny w tego typu pomiarach.

Gdy mierzona impedancja/rezystancja jest niska, wyniki mogą być traktowane jako w pełni poprawne. W przypadku pomiaru wysokich impedancji wyniki są mniej dokładne i obciążone błędem, zwłaszcza element pojemnościowy. Jednak można otrzymać informację o zmianach elementu rezystancyjnego. Próby poprawienia jakości widm impedancyjnych polegają głównie na zmniejszeniu pojemności pasożytniczej między sondą,

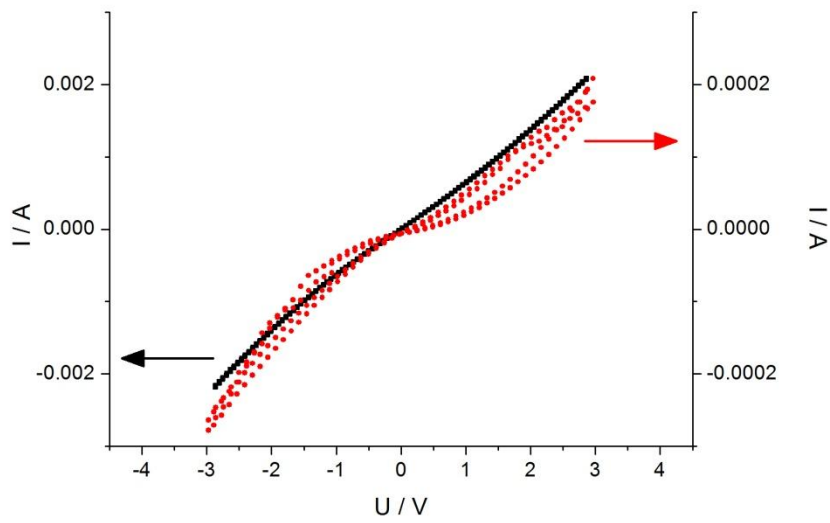
a powierzchnią próbki (Layson i in., 2003; Kopanski i in., 2004; Yang i in., 2012) lub na zwiększeniu rozdzielczości pomiarowej systemu rejestrującego impedancję (Pingree & Hersam, 2005).

### **7.3. Wpływ polaryzacji na uzyskiwane wyniki pomiarów impedancyjnych**

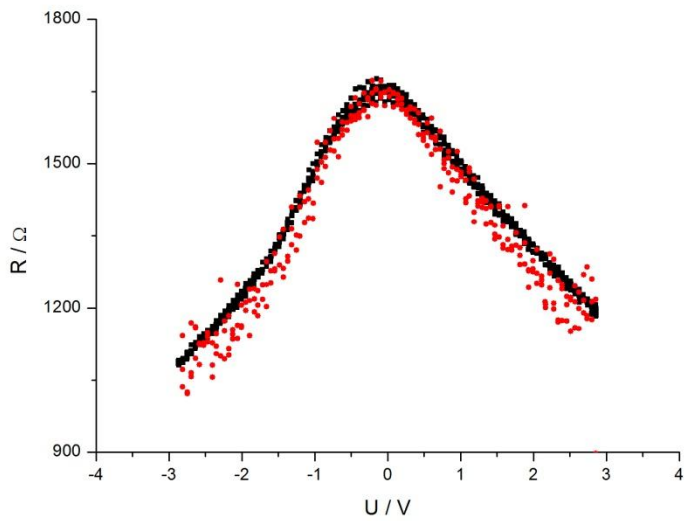
Sonda skanująca wykorzystywana w pomiarach była pokryta warstwą diamentu domieszkowanego borem, która miała zapewnić przewodnictwo prądu. Diament domieszkowany ma charakter półprzewodnikowy. W związku z tym przeprowadzone zostały pomiary w trybie dynamicznej spektroskopii impedancyjnej, w których multisinusoidalny sygnał pobudzający został nałożony na polaryzację liniową o szybkości zmian 600 mV/s w zakresie  $\pm 3$  V. Aby nadażyć za zmianą sygnału polaryzującego zastosowano okno analizujące o długości 0.1 sekundy.

Wstępne pomiary zostały wykonane podczas kontaktu sondy z powierzchnią złota, aby ograniczyć wpływ materiału podłoża na uzyskane rezultaty. Ich celem było określenie wpływu samej sondy na impedancję kontaktu sonda-próbka. Przykładowa zależność prądu od potencjału na złocie przedstawiona została na rysunku 26. Rysunek 27 przedstawia obliczoną na podstawie danych z rysunku 26 wartość rezystancji oraz rezystancję  $R_{total}$  obliczoną na podstawie zarejestrowanych widm impedancyjnych.

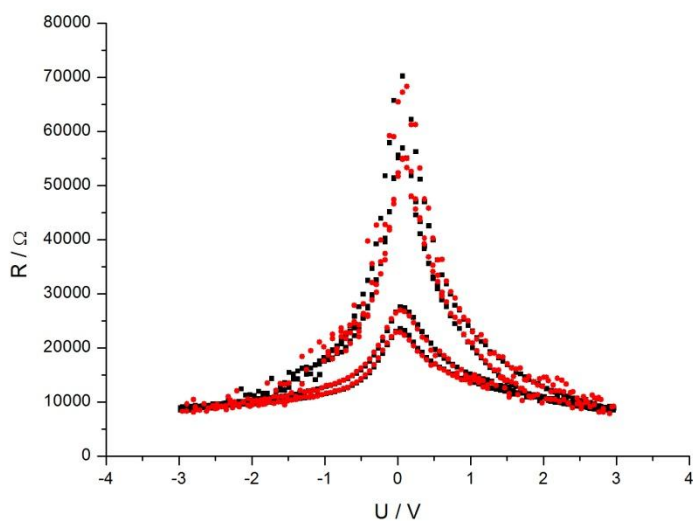
Takie same pomiary zostały wykonane na powierzchni stali AISI 304. Przykładowa zależność prądu od potencjału przedstawiona jest na rysunku 26, natomiast rezystancja obliczona na podstawie widm impedancyjnych oraz zmiennej polaryzacji przedstawiona jest na rysunku 28.



Rysunek 26. Wykres zależności prądu od polaryzacji złącza sonda-złoto (■) oraz sonda-stal 304 (●).



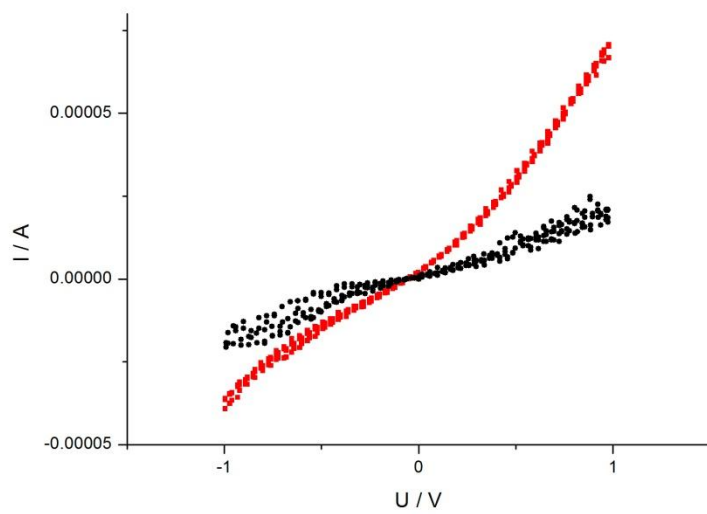
Rysunek 27. Wykres zależności rezystancji  $R$  sonda-złoto od polaryzacji obliczony na podstawie polaryzacji cyklicznej (●) oraz  $R_{total}$  obliczony na podstawie widm impedancyjnych (■).



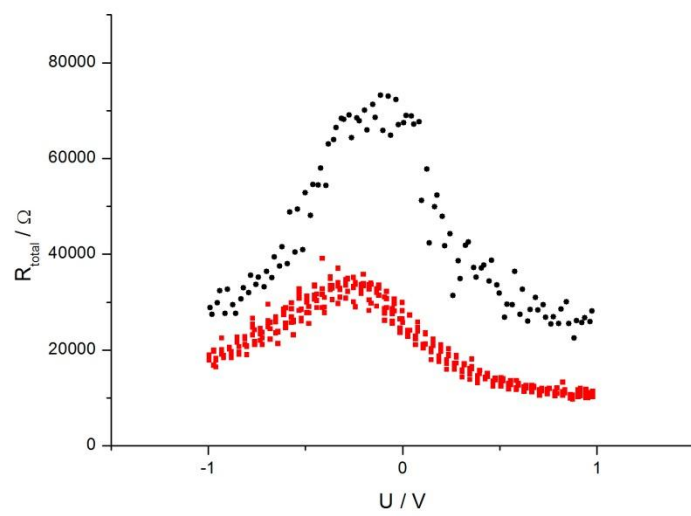
Rysunek 28. Wykres zależności rezystancji  $R$  sondy-stal 304 od polaryzacji obliczony na podstawie polaryzacji cyklicznej (●) oraz  $R_{total}$  obliczony na podstawie widm impedancyjnych (■).

Pomiar został powtórzony jeszcze na próbce żeliwa sferoidalnego, z tą różnicą, że polaryzacja była w zakresie  $\pm 1$  V (szybkość zmian 200 mV/s). Zależność prądu od potencjału dla grafitu oraz dla osnowy ferrytu przedstawiono na rysunku 29. Rezystancja kontaktu ostrza sondy z grafitem oraz ostrza sondy z osnową została pokazana na rysunku 30. Ten sam rysunek przedstawia również rezystancję  $R_{total}$  obliczoną na podstawie widm impedancyjnych.





Rysunek 29. Wykres zależności prądu od polaryzacji złącza sonda-grafit (■) oraz sonda-ferryt (●).



Rysunek 30. Wykres zależności rezystancji  $R_{total}$  sonda-grafit (■) oraz sonda-ferryt (●).

Przedstawiona na rysunku 26 charakterystyka napięciowo-prądowa dla kontaktu sonda-złoto ma w przybliżeniu kształt linii prostej. Świadczy to o niskiej zależności rezystancji od polaryzacji. Materiał którym pokryta była sonda, czyli diament domieszkowany borem, posiada charakter zbliżony bardziej do metalu, niż typowego półprzewodnika. Dopiero przedstawienie na rysunku 27 zależności w innej formie ukazuje rzeczywisty wpływ polaryzacji na rezystancję. Przy polaryzacji 0 V rezystancja jest około 60% większa niż przy polaryzacji -3 V lub +3 V. Nie mniej rezystancja w zakresie 0 do +3 V oraz 0 do -3V zmienia się w przybliżeniu prostoliniowo, a w skali bezwzględnej różnica między maksymalną i minimalną rezystancją nie jest duża. Drugą informacją wynikającą z rysunku 27 jest spójność wyników uzyskanych za pomocą dynamicznej spektroskopii impedancyjnej oraz pomiarów polaryzacji cyklicznej.

Charakterystyka napięciowo-prądowa kontaktu sonda-stal AISI 304 wykazuje zupełnie odmienny charakter (Rys. 26). Wprost widać, że nie jest ona prostoliniowa. Rezystancja kontaktu jest silnie zależna od wielkości polaryzacji. Wykonanie pomiaru polaryzacji cyklicznej powoduje powstanie histerezy, przy czym krzywej rosnącej polaryzacji anodowej odpowiada wyższa wartość prądu niż krzywej malejącej polaryzacji anodowej. Przy polaryzacji katodowej sytuacja jest odwrotna, krzywej rosnącej odpowiada niższy prąd niż krzywej malejącej polaryzacji. Z rysunku 28 można odczytać, że przy zmianie kierunku polaryzacji z anodowego na katodowy rezystancja w 0 V jest ponad dwukrotnie większa niż przy zmianie polaryzacji z katodowej na anodową, przy wartości 0 V. Rezystancja przy polaryzacjach +3 V oraz -3 V jest na tym samym poziomie. Również w tym przypadku rezystancja obliczona na podstawie widm impedancyjnych była w zgodzie z rezystancją obliczoną na podstawie polaryzacji cyklicznej. W związku z tym, dla żeliwa przedstawiano tylko rezystancję obliczoną na podstawie impedancji.

Na próbce żeliwa wykonano polaryzację w niższym zakresie ( $\pm 1$  V) niż w poprzednich przypadkach. Dzięki temu tempo zmian było wolniejsze, a pomiar dokładniejszy. Już na podstawie zależności napięciowo-prądowej dla grafitu (Rys. 29) można wyciągnąć wniosek, że złącze to ma charakter

półprzewodnikowy. Maksymalny prąd płynący dla polaryzacji +1 V jest około dwa razy większy niż dla polaryzacji -1 V. Potwierdzenie znajduje się na rysunku 30, na którym widać, że rezystancja dla polaryzacji katodowej jest dwukrotnie większa niż dla anodowej.

Rezystancja na ferrycie jest znacząco wyższa niż na ferrycie. Wielkość polaryzacji nadal ma wpływ na rezystancję, ale różnica jest mniejsza, niż dla grafitu. Różnica rezystancji przy polaryzacji +1 V oraz przy -1 V jest niewielka. Rysunek 30 potwierdza tę tezę.

Z przedstawionych wyników wynika, że wartość polaryzacji oraz kierunek polaryzacji mogą mieć wpływ na uzyskiwane rezultaty. Wielkość zmian rezystancji w funkcji przyłożonego napięcia polaryzującego jest zależna od materiału podłoża. Aby uniknąć błędów i nieścisłości, w pomiarach poza tym rozdziałem nie stosowano polaryzacji DC.

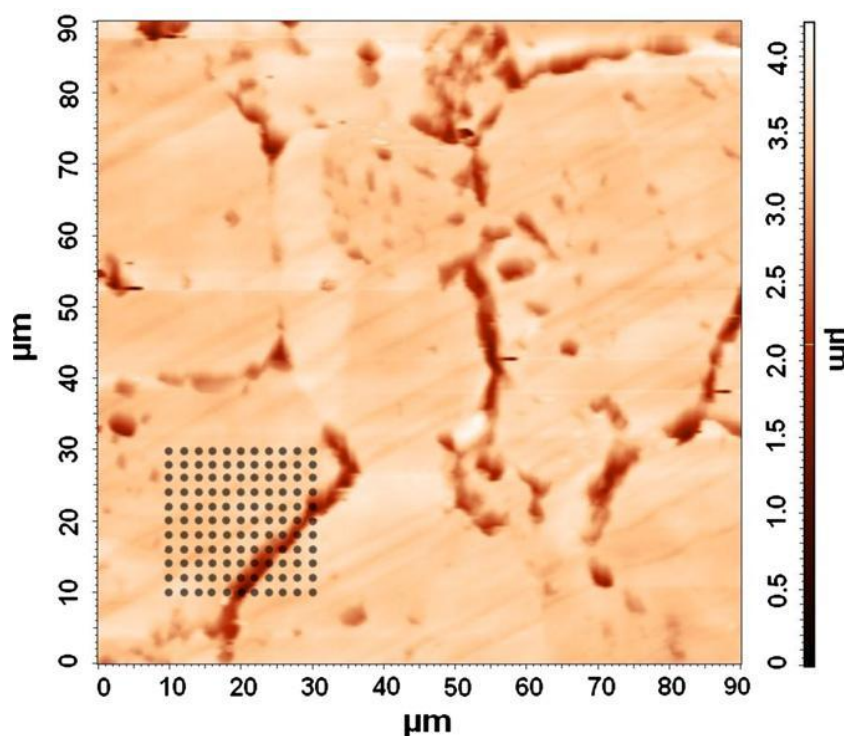
#### **7.4. Badanie korozji międzykrystalicznej metodą Spektroskopii Impedancyjnej na stali AISI 304**

Stale austenityczne są materiałami inżynierskimi o szerokim wachlarzu zastosowań w wielu gałęziach przemysłu. Posiadają dobre własności wytrzymałościowe oraz wysoką odporność korozyjną. Niestety ekspozycja w wysokiej temperaturze, rzędu 500°C do 800°C, może powodować wytrącanie na granicy ziaren bogatego w chrom węgla chromu ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) lub fazy sigma (Fe-Cr-Mo), przez co zawartość chromu w obszarach przyległych zostaje zubożona. Takie stale stają się podatne na korozję międzykrystaliczną (Singh i in., 2003; Kelly i in., 1993; Gaudet i Scully, 1993).

Lokalne pomiary impedancyjne IS przy użyciu mikroskopu AFM w trybie kontaktowym zostały wykonane *ex-situ* na próbce stali AISI 304 uczulonej na korozję międzykrystaliczną. Przed pomiarami próbka została poddana standardowemu testowi na korozję międzykrystaliczną DL-EPR (double loop electrochemical potentiokinetic reactivation). Wynik tego testu nie wskazywał na wystąpienie korozji międzykrystalicznej w tej próbce. Pomiary AFM powierzchni uczulonej próbki stali 304 zostały przeprowadzone

po badaniu DL-EPR. Uzyskana topografia próbki została przedstawiona na rysunku 31.

Siatka o wymiarach 11x11 punktów, oznaczona na rysunku 31 czarnymi kropkami oznacza miejsca, w których wykonane były pomiary impedancji. Obszar ten obejmował ziarno austenitu oraz granicę między ziarnami. Jego wymiary wynosiły 20x20  $\mu\text{m}$ , a punkty były oddalone od siebie o 2  $\mu\text{m}$ . Przykładowe widma, odpowiadające powierzchni ziarna austenitu (współrzędne 10x10  $\mu\text{m}$ ) oraz granicy między ziarnami (20x10  $\mu\text{m}$ ) zostały przedstawione na rysunku 33.

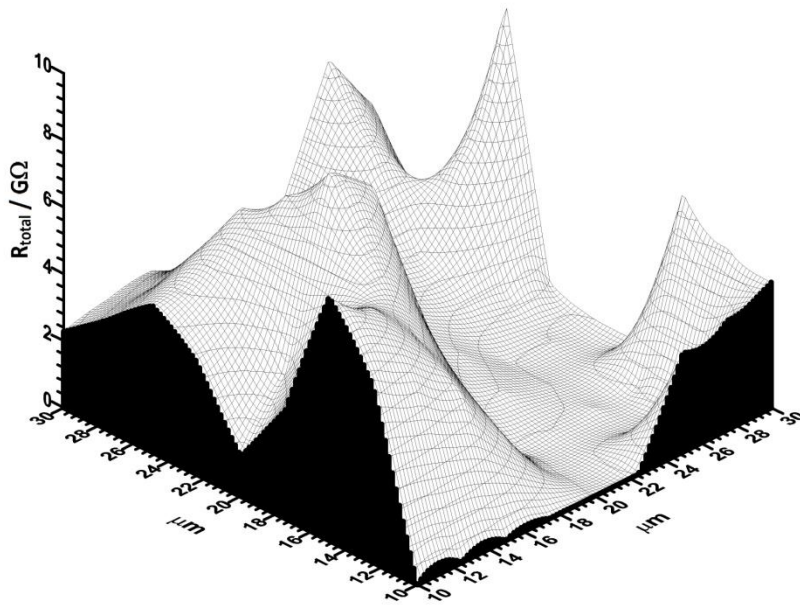


Rysunek 31. Obraz topograficzny AFM stali AISI 304 SS uczulonej przez jedną godzinę w temperaturze 675°C z zaznaczoną siatką punktowych pomiarów impedancji (●).

Analiza zarejestrowanych widm impedancyjnych odbyła się zgodnie z procedurą. Umożliwiło to uzyskanie poszczególnych parametrów R i C, a następnie odrzucenie składowej urojonej. Wartości rezystancji są skorelowane z procesem korozji międzykrystalicznej. Powierzchnia ziaren

austenitu jest bogata w chrom i w konsekwencji pokryta warstwą pasywną. Granice ziaren mają niedobór chromu, więc warstwa pasywna w tych rejonach jest słabsza i cieńsza. W tych rozważaniach warstwa pasywna traktowana jest jak izolator między przewodzącą sondą, a materiałem podłoża. Im grubsza i trwalsza jest warstwa pasywna, tym większy stawia opór w przepływie prądu.

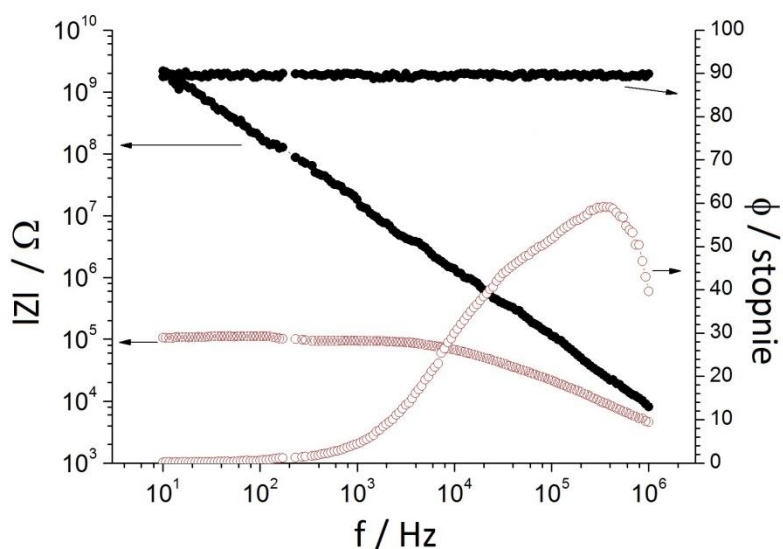
Na podstawie uzyskanych wartości rezystancji oraz ich współrzędnych stworzona została mapa rozkładu rezystancji, przedstawiona na rysunku 32. Jest ona powiązana z topografią obszaru zaznaczonego na rysunku 31.



Rysunek 32. Względne zmiany rezystancji  $R_{total}$  uznanej jako rezystancja warstwy pasywnej. Obraz został odtworzony na podstawie 121 punktowych pomiarów impedancji na powierzchni  $20 \times 20 \mu m$ .

Pomimo nie wykazania korozji międzykrystalicznej standardową metodą DL-EPR, obraz topograficzny (Rys. 31) zarejestrowany mikroskopem AFM ujawnia wyraźne ślady korozji na granicy ziaren austenitu. Widoczne są również wżery powstałe w trakcie trawienia elektrochemicznego badanej próbki.

Widmo impedancyjne odpowiadające powierzchni ziarna austenitu (Rys. 33) wykazuje rezystancję rzędu  $G\Omega$ . Stabilna warstwa pasywna na powierzchni ziarna powoduje elektryczne odizolowanie materiału podłoża od sondy pomiarowej. Drugie widmo z rysunku 33, odpowiadające granicy między ziarnami, charakteryzuje się rezystancją niższą o cztery rzędy wielkości. Na skutek obniżenia zawartości chromu, warstwa pasywna na obszarach granicznych jest słabsza lub w ogóle nie może się wytworzyć. Powoduje zwiększoną podatność na korozję w porównaniu do powierzchni ziaren. Słabsza warstwa pasywna również gorzej izoluje sondę pomiarową od podłoża, co widoczne jest w postaci znacznego obniżenia rezystancji.



Rysunek 33. Przykładowa widma impedancyjne zaprezentowane w układzie Bodego dla stali AISI 304 SS uczulonej przez jedną godzinę w temperaturze  $675^{\circ}\text{C}$ . Widma zarejestrowane zostały na powierzchni ziarna austenitu (●) oraz na granicy ziaren austenitu (○) za pomocą mikroskopu AFM w trybie kontaktowym.

W przypadku rezystancji kontaktu, którą można traktować jako rezystancja warstwy pasywnej, można zauważyć znaczne zmiany przy przejściu z ziarna na granicę (Rys. 33) Obszary usytuowane na granicy ziaren austenitu wykazują rezystancję rzędu  $10^5 \Omega$ . W miarę oddalania się od granicy,

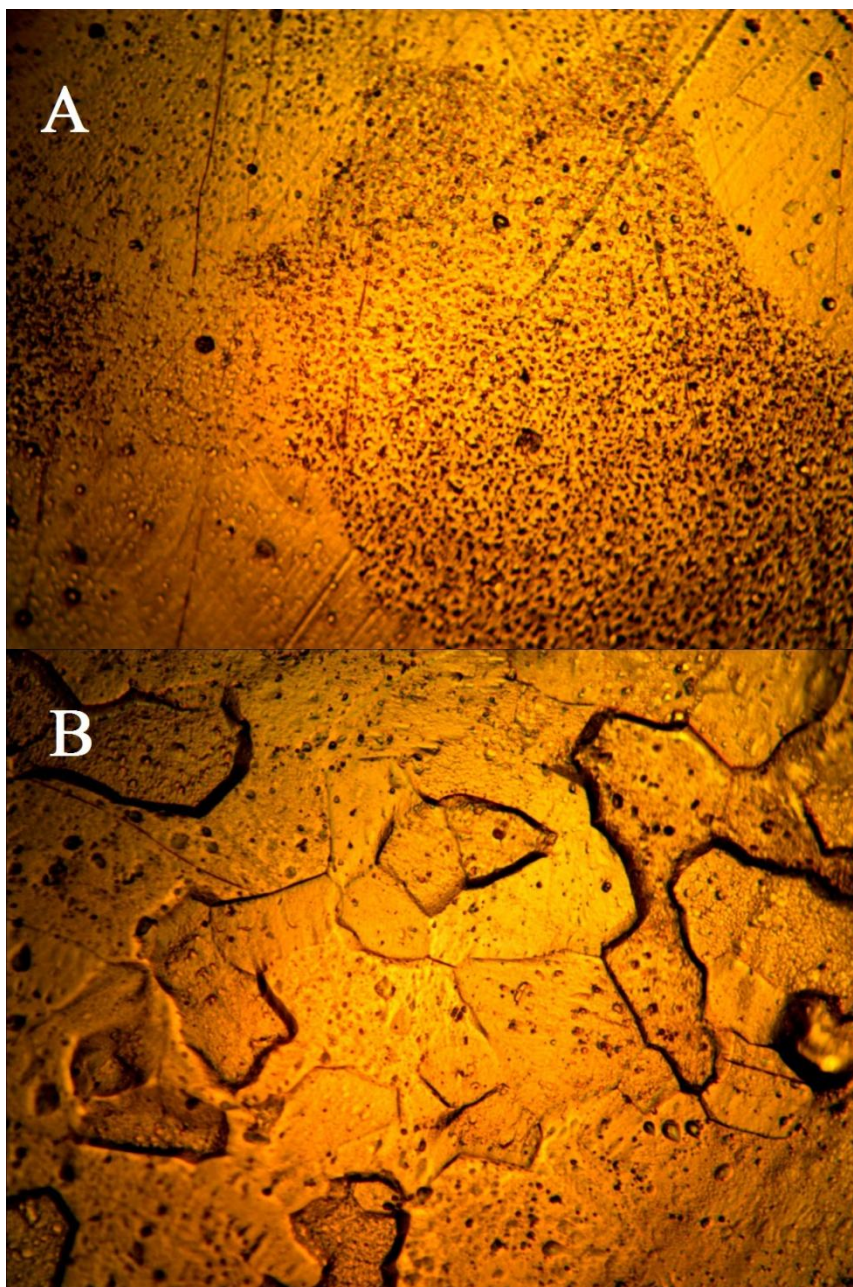
rezystancja rośnie aż do wartości rzędu  $10^{10} \Omega$  na powierzchni ziarna. Można to przypisać faktowi, że wraz ze zwiększaniem się odległości od granicy ziaren, koncentracja chromu znacząco wzrasta, zmieniając charakter powierzchni z aktywnego na pasywny. Charakter zmian jest w zgodzie z topografią przedstawioną na rysunku 31.

Zaproponowana metoda pomiaru lokalnej impedancji przy użyciu mikroskopu AFM pozwala rozróżnić własności elektryczne ziaren austenitu oraz granic między ziarnami na powierzchni stali AISI 304 zaatakowanej korozją międzykrystaliczną. Obszary na powierzchni ziaren wykazywały rezystancję o cztery rzędy wielkości wyższą niż na granicach ziaren. Lokalne pomiary impedancji umożliwiły stworzenie mapy rozkładu własności elektrycznych na obszarze zawierającym ziarna austenitu oraz międzykrystaliczne zaatakowanie korozyjne. Znaczna względna zmiana rezystancji potwierdza powszechną teorię o pasywnym charakterze powierzchni ziaren austenitu oraz stanie aktywnym granic ziaren, wynikającym ze zubożenia zawartości chromu.

#### **7.5. Badanie korozji międzykrystalicznej metodą Spektroskopii Impedancyjnej na stopie aluminium AA 2024 i AA 2024-T3**

Zgodnie z teorią stopy aluminium z miedzią ulegają korozji międzykrystalicznej na skutek powstawania na granicy ziaren fazy międzymetalicznej  $Al_2CuMg$  o anodowym charakterze w stosunku do reszty materiału (Godard i in., 1967; Guillaumin i Mankowski, 1999; Vargel, 2004; Hughes i in., 2010).

Przeprowadzona została ocena metalograficzna próbek, które wcześniej były poddane badaniu zgodnie z normą ASTM, w celu określenia mikrostruktury. Przykładowe zdjęcia z mikroskopu optycznego, ukazujące powierzchnię stopu AA2024 i stopu AA2014-T3 zostały przedstawione na rysunku 34. Standardowa ocena metalograficzna została uzupełniona przez lokalne pomiary impedancyjne badanych stopów. Wpierw, powierzchnia została przeskanowana w celu uzyskania topografii. Rysunek 35 przedstawia

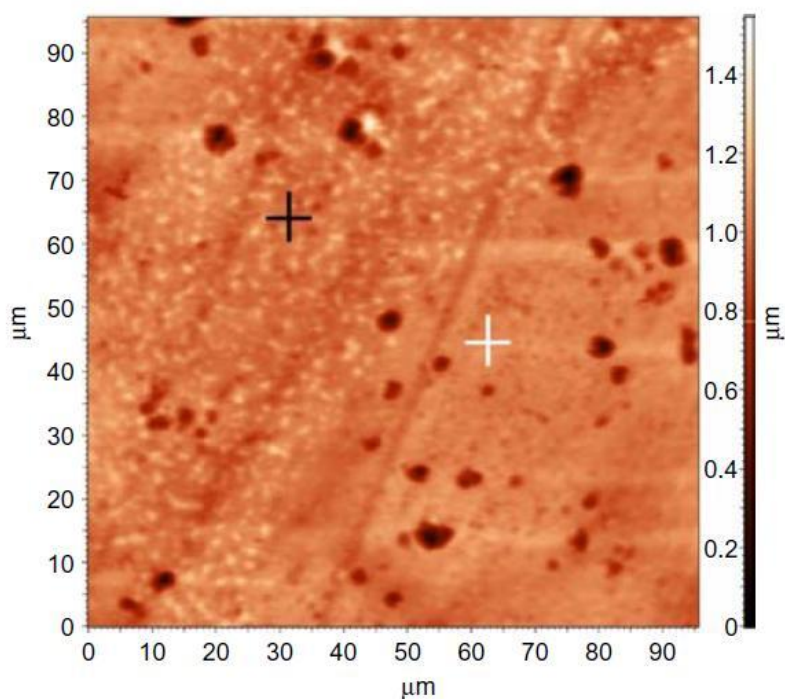


Rysunek 34. Zdjęcia z mikroskopu optycznego przedstawiające próbkę aluminium AA2024 (A) oraz AA2024-T3 (B), przygotowanych zgodnie z normą ASTM G110-92 (2009). Powiększenie 400x.

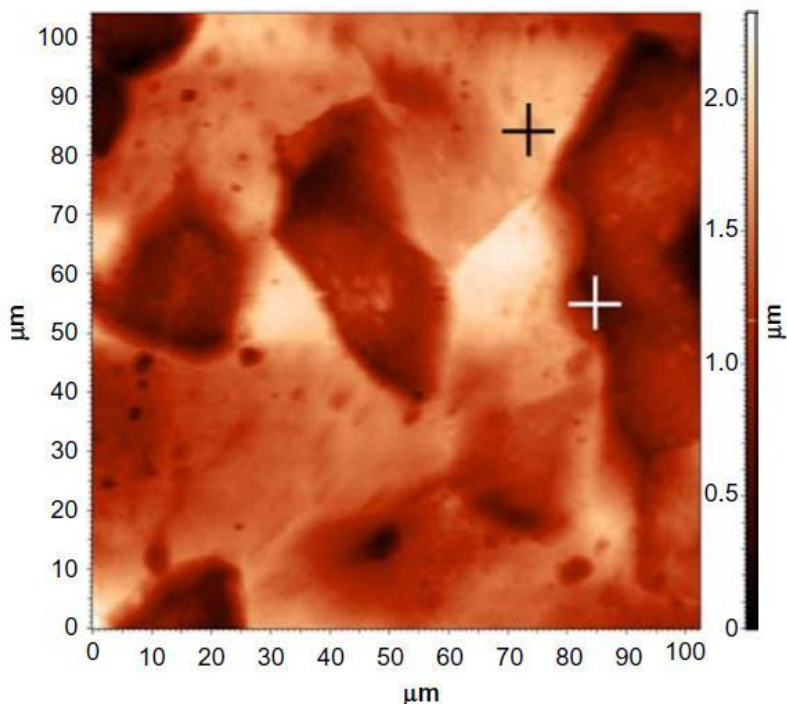


obraz topograficzny zarejestrowany przy użyciu mikroskopu AFM próbki nie ulepszonej cieplnie próbki aluminium AA2024, zarejestrowany po wykonaniu próby normowej ASTM G110-92 (2009). Zaznaczone miejsca odpowiadają miejscom wykonania przykładowych lokalnych pomiarów impedancji, dla których widma są przedstawione na rysunku 37.

Obraz topograficzny zarejestrowany z wykorzystaniem mikroskopu AFM, przedstawiający powierzchnię utwardzonego wydzieleniowo stopu aluminium AA2024-T3 został przedstawiony na rysunku 36. Zaznaczone miejsca odpowiadają miejscom wykonania lokalnych pomiarów impedancji, dla których widma są przedstawione na rysunku 38.

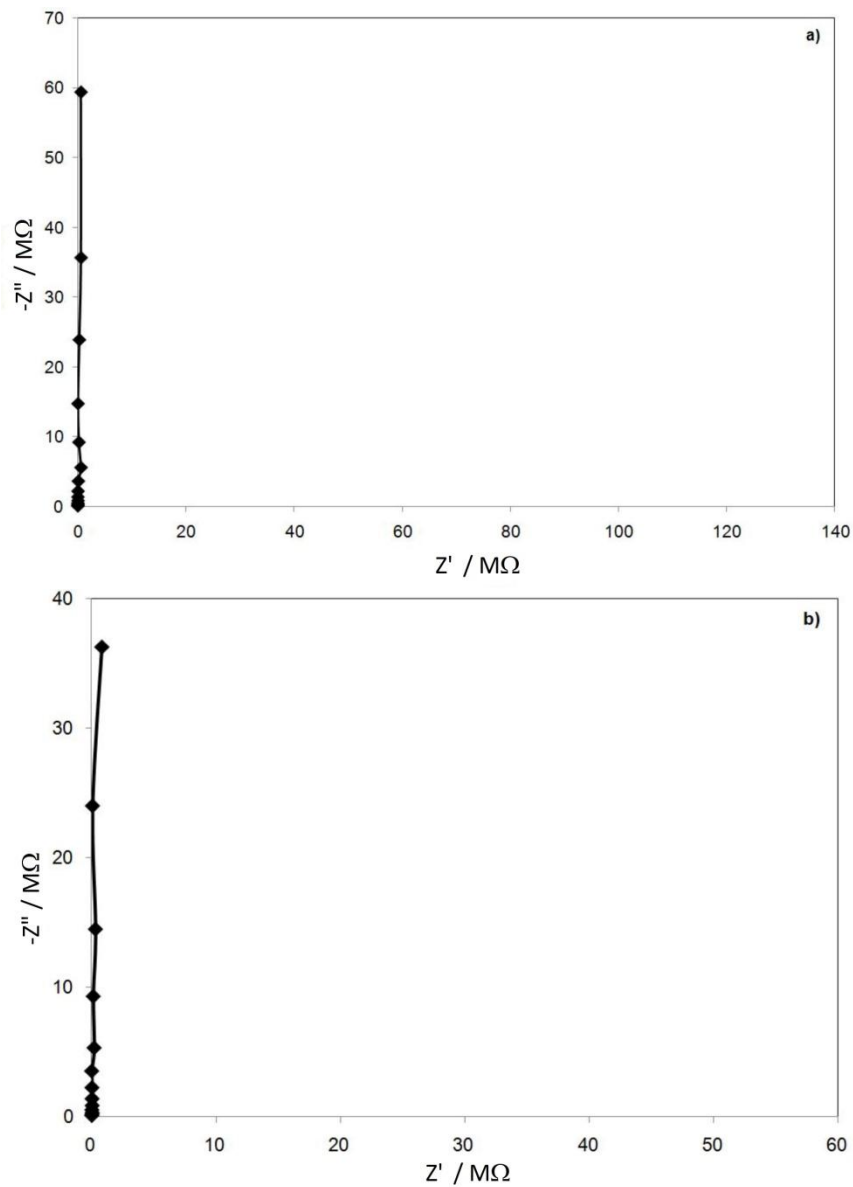


Rysunek 35. Obraz wysokościowy z mikroskopu AFM próbki nie obrabianej cieplnie stopu AA2024 po jednodominutowej ekspozycji w roztworze zawierającym chlorki. Czarny krzyż oznacza miejsce wykonania punkowego pomiaru impedancji na roztworze stałym o niższej zawartości dodatków stopowych. Biały krzyż oznacza miejsce wykonania punkowego pomiaru impedancji na roztworze stałym o wyższej zawartości dodatków stopowych.



Rysunek 36. Obraz wysokościowy z mikroskopu AFM próbki ulepszonej cieplnie stopu AA2024-T3 po jednonominutowej ekspozycji w roztworze zawierającym chlorki. Czarny krzyż oznacza miejsce wykonania punkowego pomiaru impedancji na powierzchni ziarna, a biały krzyż oznacza miejsce wykonania punkowego pomiaru impedancji na granicy ziaren.

W przypadku stopu AA2024 (Rys. 35) można zaobserwować typowy niehomogeniczny roztwór stały z wydzieleniami fazy międzymetalicznej  $Al_2CuMg$ . Na stopie AA2024 nie ulepszanym cieplnie nie widać zaatakowań korozyjnych wzdłuż granic ziaren. Z drugiej strony, na stopie AA2024-T3 utwardzanym wydzieleniowo mikrostruktura ujawnia równo rozmieszczone kryształy, wokół których wystąpiła korozja międzykrystaliczna (Rys. 36).



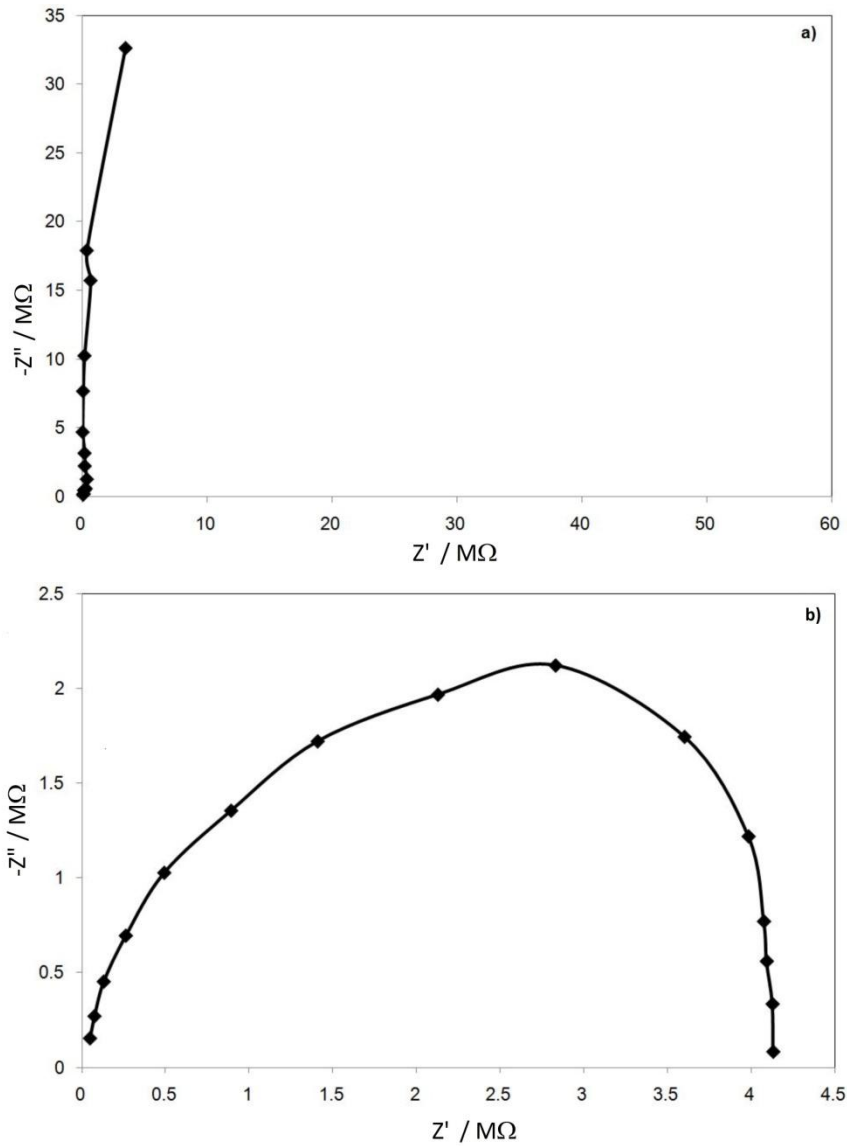
Rysunek 37. Przykładowe punktowe widma impedancyjne stopu nie ulepszonego cieplnie AA2024 zarejestrowane przy użyciu mikroskopu AFM w trybie kontaktowym. (a) – widmo zarejestrowane na roztworze stałym o wyższej zawartości dodatków stopowych; (b) – widmo zarejestrowane na roztworze stałym o niższej zawartości dodatków stopowych.

Na rysunku 35 przedstawiono obszar  $95 \mu\text{m} \times 95 \mu\text{m}$  próbki składającej się z niejednorodnego roztworu stałego z wydzieleniami fazy

międzymetalicznej  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ , który odpowiada mikrografii z rysunku 34A. Różnica wysokości między najwyższym, a najniższym punktem na rysunku wynosi około  $1.5 \mu\text{m}$ . Znacznik czarny na tym rysunku oznacza punkt na obszarze roztworu stałego o niższej zawartości dodatków stopowych, na którym zostało zarejestrowane przykładowe lokalne widmo impedancyjne. Analogicznie biały znacznik oznacza punkt na obszarze o wyższej zawartości dodatków stopowych, w którym zostało zarejestrowane przykładowe lokalne widmo impedancyjne.

Przykładowe lokalne widma impedancyjne odpowiadające punktowi białemu oraz czarnemu są przedstawione na rysunku 36. Pierwsze widmo wykazuje wysoką rezystancję, na poziomie  $140 \text{ M}\Omega$ , podczas gdy drugie widmo wykazuje rezystancję na poziomie  $60 \text{ M}\Omega$ , co nadal jest bardzo wysoką wartością. Tak duża różnica może wynikać z bardziej szlachetnego charakteru roztworu zawierającego więcej dodatków stopowych w stosunku do roztworu uboższego w dodatki stopowe.

Wyraźne zaatakowania korozyjne zlokalizowane na granicy ziaren stopu AA2024-T3 (Rys. 36) są dowodem zwiększonej podatności tego typu obszarów na korozję międzykrystaliczną. Różnica wysokości między najwyższym i najniższym punktem na rysunku 36 wynosi około  $2.3 \mu\text{m}$ . Czarny i biały znacznik na tym rysunku wskazują miejsca wykonania przykładowych lokalnych pomiarów impedancyjnych, czarny - na powierzchni ziarna, biały - na granicy ziaren.



Rysunek 38. Przykładowe punktowe widma impedancyjne stopu ulepszonego cieplnie AA2024-T3 zarejestrowane przy użyciu mikroskopu AFM w trybie kontaktowym. (a) – widmo zarejestrowane na powierzchni ziarna; (b) – widmo zarejestrowane na granicy ziaren.

Zarejestrowane widma impedancyjne na powierzchni ziarna oraz na granicy ziaren znacznie się różniły (Rys. 38). Powierzchnia ziarna wykazywała impedancję rzędu 60  $M\Omega$ , dzięki brakowi zubożonych rejonów przyległych do

fazy międzymetalicznej  $Al_2CuMg$ . W związku z tym obszar ten nie był zaatakowany przez korozję. W przypadku granic ziaren, zarejestrowana impedancja była o rząd wielkości niższa i wynosiła około 4 M $\Omega$ . Można to przypisać faktowi, że badany rejon granicy między ziarnami był przyległy do fazy  $Al_2CuMg$  i w związku z tym lokalnie uległ korozji.

Zaproponowana metoda pomiaru lokalnej impedancji z wykorzystaniem mikroskopu AFM w trybie kontaktowym umożliwiła rozróżnić własności elektryczne powierzchni ziaren oraz granic między ziarnami w utwardzanym wydzieleniowo stopie aluminium AA2024-T3. Ponadto, metoda pozwoliła zmierzyć różnice w lokalnej impedancji nieobrobionego cieplenie stopu AA2024, w którym różnice wynikały ze zmian stężenia rozpuszczonych składników stopowych. W konsekwencji możliwe było właściwe porównanie lokalnych widm impedancyjnych uzyskanych na próbkach stopów aluminium AA2024 i AA2024-T3.

Rejony zlokalizowane na powierzchni ziaren w stopie AA2024-T3 miały impedancję o rząd wielkości wyższą od impedancji rejestrowanej na granicy ziaren. Rezultaty lokalnych pomiarów impedancyjnych zarejestrowanych z wykorzystaniem mikroskopu AFM są w zgodzie z powszechnie uznaną teorią dotyczącą wpływu ubogich w dodatki stopowe stref przylegających do wydzieleni fazy międzymetalicznej  $Al_2CuMg$  na korozję międzykrystaliczną utwardzanych wydzieleniowo stopów aluminium AA2024-T3. Obniżona wartość rezystancji/impedancji wskazuje miejsca o większej tendencji do roztwarzania.

Zaproponowana metoda nie wymaga polaryzacji, która mogłaby wpływać na badany układ korozyjny. Ponadto należy zwrócić uwagę, że lokalne pomiary impedancyjne wykonane w oparciu o mikroskop AFM są pomiarami *ex-situ*, bez elektrolitu. Zatem pomiar ma charakter elektryczny, a nie elektrochemiczny. Jednakże przedstawiona metoda pozwala na dokładniejszy i bardziej zlokalizowany pomiar korozji międzykrystalicznej niż metody normowe.

## 8. Podsumowanie

- Zbudowany został układ pomiarowy umożliwiający pomiar *ex-situ* lokalnej impedancji układów dynamicznych, jakim bez wątpienia jest geometria sonda-próbka.
- Zaproponowana metoda umożliwia pomiar impedancji w trakcie skanowania topograficznego przy użyciu mikroskopu AFM. Dzięki równoległemu pomiarowi porównanie uzyskanych map rozkładu własności elektrycznych z topografią jest łatwe i bezpośrednie.
- Podjęto próbę oceny wpływu twardości próbki na zarejestrowane wyniki. Impedancja mierzona była podczas zmiany docisku sondy do powierzchni na różnych materiałach. Okazało się, że siła docisku ma wpływ na wielkość mierzonej impedancji. Zależność ta jest inna dla każdego materiału i informuje jak szybko spada impedancja wraz ze wzrostem siły docisku sondy do podłoża.
- Wprowadzone zostało pojęcie rezystancji „kontaktu zerowego”, który mówi o własnościach elektrycznych powierzchni materiału. Teoretycznie jest to kontakt, który dopiero jest inicjowany, zatem wypadkowa siła oddziaływania wynosi zero, a powierzchnia nie została odkształcona pod ostrzem sondy. W praktyce wartość „kontaktu zerowego” obliczana jest poprzez ekstrapolację zależności rezystancji od siły docisku do siły równej zero. Wprowadzenie tego pojęcia umożliwia jednoznaczne porównanie własności elektrycznych powierzchni, niezależnie od własności mechanicznych podłoża.
- Określony został wpływ materiału sondy na rejestrowane wyniki. Sonda wykazywała niską rezystancję, niezależnie od zastosowanej polaryzacji.
- Pomiar impedancji w trakcie cyklicznej polaryzacji pozwolił stwierdzić zgodność rezultatów otrzymanych metodami stało- oraz zmiennoprądowymi.

- Pomiar w trybie dynamicznym zostały uzupełnione o tradycyjne, punktowe pomiary impedancyjne wykonywane z wykorzystaniem mikroskopu AFM. Ich celem było zbadanie stopów ulegających korozji międzykrystalicznej pod kątem określenia różnic w impedancji na powierzchni ziaren metalu oraz na granicach między ziarnami. Stopy uczulone na korozję międzykrystaliczną wykazywały znacznie niższą impedancję na granicy ziaren, co dowodziło obniżonej odporności tych miejsc na korozję w porównaniu z powierzchnią ziaren.



## 9. Dorobek naukowy

### Publikacje w czasopismach wyróżnionych w JCR:

1. Mills D., Jamali S., **Tobiszewski M.T.**, (2012), *Developing electrochemical measurements in order to assess anti-corrosive coatings more effectively*, Progress in Organic Coatings **74**, 385-390.
2. Arutunow A., Zieliński A., **Tobiszewski M.T.**, (2013), *Localized impedance measurements of AA2024 and AA2024-T3 performed by means of AFM in contact mode*, Anti-Corrosion Methods and Materials **60**, 67-72.
3. Arutunow A., Darowicki K., **Tobiszewski M.T.**, (2013), *Electrical mapping of AISI 304 stainless steel subjected to intergranular corrosion performed by means of AFM-LIS in the contact mode*, Corrosion Science **71**, 37-42.
4. **Tobiszewski M.T.**, Zieliński A., Darowicki K., (2014), *Dynamic Nanoimpedance Characterization of the Atomic Force Microscopy Tip-Surface Contact*, Microscopy & Microanalysis **20**, 72-77.
5. **Tobiszewski M.T.**, Arutunow A., Darowicki K., (2014), *Application of Dynamic Impedance Spectroscopy to Scanning Probe Microscopy*, Microscopy & Microanalysis **20**, 582-585.
6. Ryl J., Arutunow A., **Tobiszewski M.T.**, Wysocka J., (2014), *Aspects of intergranular corrosion of AISI 321 stainless steel in high-carbon-containing environments*, Anti-Corrosion Methods and Materials, w druku.

### Udział w projektach badawczych

1. Kierownik i wykonawca grantu Preludium 2011/01/N/ST5/05594 pt.: „Badanie elektrycznych i mechanicznych własności warstw pasywnych przy użyciu Mikroskopu Sił Atomowych” przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki.

### **Wyróżnienia i nagrody**

1. Beneficjent stypendium dla doktorantów "INNODOKTORANT, Edycja VI" współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego oraz budżetu państwa i budżetu Samorządu Województwa Pomorskiego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, Priorytetu VIII, Działania 8.2, Poddziałania 8.2.2: Regionalne Strategie Innowacji.
2. Beneficjent stypendium dla doktorantów w ramach projektu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” (POKL.04.01.01-00-368/09).
3. Beneficjent stypendium dla doktorantów w ramach dotacji MNiSW na dofinansowanie zadań projakościowej w latach 2012/2013 oraz 2013/2014.

## 10. Bibliografia

1. Arutunow A., Darowicki K., Zieliński A., (2011), *Atomic force microscopy based approach to local impedance measurements of grain interiors and grain boundaries of sensitized AISI 302 stainless steel*, *Electrochimica Acta* **56**, 2372-2377.
2. Berger R., Butt H.J., Retschke M.B., Weber S.A.L., (2009) *Electrical Modes in Scanning Probe Microscopy*. *Macromolecular Rapid Communications*. **30**, 1167-1178.
3. Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E., (1982) *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. *Physical Review Letters*. **49**, 57-61.
4. Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch., *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986), 930.
5. Birbilis N., Meyer K., Muddle B.C., Lynch S.P., (2009), *In situ measurement of corrosion on the nanoscale*, *Corrosion Science* **51**, 1569-1572
6. Bonnell D.A., Kalinin S.V., (2003), *Nonlinear dielectric properties at oxide grain boundaries*, *Zierschrift fur Metallkunde* **94**, 188-192.
7. Brown B.P., Picco L., Miles M.J., Faul C.F.J., (2013), *Opportunities in High-Speed Atomic Force Microscopy*, *Small* **9**, 3201-3211.
8. Brydson R.M., Hammond C., *Charakteryzowanie nanostruktur, w Nanoscale Science and Technology* pod redakcją Kelsall R., Hamley I.W., Geoghegan M., (2005) John Wiley & Sons Ltd., England, redakcja naukowa przekładu Krzysztof Kurzydłowski, *Nanotechnologie* (2008) Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
9. Butt H.J., Cappella B., Kappl M., (2005), *Surface Science Reports* **59**, 1-152
10. Cappella B., Dietler G., (1999), *Force-distance curves by atomic force microscopy*, *Surface Science Reports* **34**, 1-104.
11. Chen X., Davies M.C., Roberts C.J., Tendler S.J.B., Williams P.M., Davies J., Dawkes A.C., Edwards J.C., (1998), *Interpretation of tapping mode atomic force microscopy data using amplitude-phase-distance measurements*, *Ultramicroscopy* **75**, 171-181

12. Clarke A.R. i Eberhardt C.N., (2002), *Microscopy techniques for materials science*, Cambridge, Woodhead Publishing Limited.
13. Cui Y., Oh Y.J., Lim J., Youn M., Lee I., Park H.K., Park W., Jo W., Park S., (2012), *AFM study of the differential inhibitory effects of the green tea polyphenol (-)-epigallocatechin-3-gallate (EGCG) against Gram-positive and Gram-negative bacteria*, *Food Microbiology* **29**, 80-87.
14. Darowicki, K., (2000), *Theoretical description of the measuring method of instantaneous impedance spectra*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **486**, 101–105.
15. Darowicki, K., Ślepski, P. (2003), *Dynamic electrochemical impedance spectroscopy of the first order electrode reaction*. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **547**, 1–8.
16. Darowicki K., Zieliński A., Kurzydłowski K.J., (2008), *Application of dynamic impedance spectroscopy to atomic force microscopy*, *Science and Technology of Advanced Materials* **9**, 045006
17. Darowicki K., Zieliński., (2010), *Mesoscopic impedance analysis of solid materials' surface*, *Electrochimica Acta* **56**, 7761-7765.
18. Darowicki K., Szociński M., Schaefer K., Mills D.J., (2011), *Investigations of morphological and electrical properties of the PMMA coating upon exposure to UV irradiation based on AFM studies*, *Progress in Organic Coatings* **71**, 65-71
19. De Wolf P., Brazel E., Erickson A., (2001) *Electrical characterization of semiconductor materials and devices using scanning probe microscopy*, *Materials Science in Semiconductor Processing* **4**, 71-76.
20. De Wolf P., Snauwaert J., Clarysse T., Vandervorst W., Hellemans L., (1995), *Characterisation of point-contact on silicon using force microscopy-supported resistance measurements*, *Applied Physics Letters* **66**, 1530-1532.
21. Dhar R.S., Ban D., (2013), *Two-dimensional profiling of carriers in terahertz quantum cascade lasers using calibrated scanning spreading resistance microscopy and scanning capacitance microscopy*, *Journal of Microscopy* **251**, 35-44.

22. Dhar S.R., Dixon-Warren, S.J., Campbell J., Kawaliye M.A., Green M., Ban D., *Direct charge measurements to read back stored data in nonvolatile memory devices using scanning capacitance microscopy*, Journal of Vacuum Science and Technology B **31**, 061801
23. Elings V.B and Gurley J.A., USA Patent 5412980, Digital Instruments, Santa Barbara CA, USA, 1992
24. Eyben P., Vandervorst W., Alvarez D., Xu M., Fouchier M., (2007), *Probing Semiconductor Technology and Devices with Scanning Spreading Resistance Microscopy w Scanning Probe Microscopy - Electrical and electromechanical phenomena at the nanoscale*, pod redakcją Kalinin S., Gruverman A., (2007), Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA.
25. Fedrizzi A., Pellizzari M., Zadra M., Martin E., (2013), *Microstructural study and densification analysis of hot work tool steel matrix composites reinforced with TiB<sub>2</sub> particles*, Materials Characterization **86**, 69-79
26. Fryer D.S., Nealey P.F., de Pablo J.J, (2000), *Thermal Probe Measurements of the Glass Transition Temperature for Ultrathin Polymer Films as a Function of Thickness*, Macromolecules **33**, 6439-6447
27. Fumagalli L., Casuso I., Ferrari G., Gomila G., (2008), *Probing Electrical Transport Properties at the Nanoscale by Current-Sensing Atomic Force Microscopy*, w *Applied Scanning Probe Methods VIII - Scanning Probe Microscopy Techniques*, pod redakcją Bhushan B., Fuchs H., Tomitori M., (2008), Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
28. Galicia G., Pébčre N., Tribollet B., Vivier V., (2009), *Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy*, Corrosion Science **51**, 1789-1794.
29. Gaudet M.A., Scully J.R., (1993), *Distribution of Cr depletion levels in sensitized AISI 304 stainless steel and its implications concerning intergranular corrosion phenomena*, Journal of Electrochemical Society **140**, 3425-3435.

30. Gibbs M.R.J., *Nanomateriały i urządzenia magnetyczne*, w *Nanoscale Science and Technology* pod redakcją Kelsall R., Hamley I.W., Geoghegan M., (2005) John Wiley & Sons Ltd., England, redakcja naukowa przekładu Krzysztof Kurzydłowski, *Nanotechnologie* (2008) Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
31. Giessibl, F.J., (1995), *Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy*, *Science* **267**, 68-71.
32. Glatzel Th., Lux-Steiner M.Ch., Strassburg E., Boag A., Rosenwaks Y.,(2007), *Principles of Kelvin Probe Force Microscopy*, w *Scanning Probe Microscopy - Electrical and electromechanical phenomena at the nanoscale*, pod redakcją Kalinin S., Gruverman A., (2007), Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA.
33. Godard H.P., Jepson W.B., Bothwell M.R., Kane R.L., (1967), *The Corrosion of Light Metals*, Wiley, New York.
34. Gu X., Nguyen T., Sung L.P, VanLandingham M.R., Fasolka M.J., Martin J.W., (2004), *Advanced Techniques for Nanocharacterization Of Polymeric Coating Surfaces*, *J. Coat. Technol. Res.* **1**, 191-200
35. Guillaumin V., Mankowski G., (1999), *Localized corrosion of 2024 T351 aluminum alloy in chloride media*, *Corrosion Science* **30**, 421-438.
36. Guo L.Q., Lin M.C., Qiao L.J., Volinsky A.A., (2013), *Ferrite and austenite phase identification in duplex stainless steel using SPM techniques*, *Applied Surface Science* **287**, 477-501.
37. Habibullah, Pota H.,R, Petersen I.R., Rana M.S., (2013), *Creep, Hysteresis, and Cross-Coupling Reduction in the High-Precision Positioning of the Piezoelectric Scanner Stage of an Atomic Force microscope*, *IEEE Transactions on Nanotechnology* **12**, 1125-1134.
38. Huang V.M., Wu S.L., Orazem M.E., Pébčre N., Tribollet B., Vivier V., (2011), *Local electrochemical impedance spectroscopy: A review and some recent developments*, *Electrochimica Acta* **56**, 8048-8057

39. Hughes A.E., MacRae C., Wilson N., Torpy A., Muster T.H., Glenn A.M., (2010), *Sheet AA2024-T3: a new investigation of microstructure and composition*, Surface and Interface Analysis **42**, 334-338.
40. Kalinin S.V., Bonnell D.A., (2001), *Scanning impedance microscopy of electroactive interfaces*, Applied Physics Letters **78**, 1306-1308.
41. Kalinin S.V., Bonnell D.A., (2002), *Scanning impedance microscopy of an active Schottky barrier diode*, Journal of Applied Physics **91**, 832-839.
42. Kalinin S.V., Bonnell D.A., Freitag M., Johnson A.T., (2002), *Tip-gating effect in scanning impedance microscopy of nanoelectronic devices*, Applied Physics Letters **81**, 5219-5221.
43. Kalinin S.V., Bonnell D.A., (2004), *Local electronic transport at grain boundaries in Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>*, Physical Review B **70**, 235304, 1-10.
44. Kalinin S.V., Shao R., Bonnell D.A., (2005), *Local Phenomena in Oxides by Advanced Scanning Probe Microscopy*, Journal of the American Ceramic Society **88**, 1077-1098.
45. Kelly W.K., Rajan R.N., Pickering H.W., (1993), *Another grain boundary corrosion process in sensitized stainless steel*, Journal of Electrochemical Society **140**, 3134-3140.
46. Kelsall R.W., Hamley I.W. i Geoghegan M. (ed.), (2008), *Nanotechnologie*, Warszawa, PWN.
47. Kopanski J.J., Marchiando J.F., Rennex B.G., Simons D., Chau Q., (2004), *Towards reproducible scanning capacitance microscope image interpretation*. Journal of Vacuum Science and Technology B **22**, 399–405.
48. Kopanski J.J., (2007), *Scanning Capacitance Microscopy for Electrical Characterization of Semiconductors and Dielectrics*, w *Scanning Probe Microscopy - Electrical and electromechanical phenomena at the nanoscale*, pod redakcją Kalinin S., Gruverman A., (2007), Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA.
49. Lamhamdi M., Cayrel F., Bazin A.E., Collard E., Alquier D., *Carrier profiling in Si-implanted gallium nitride by Scanning Capacitance*

- Microscopy*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B **275**, 37-40.
50. Layson A., Gadad S., Teeters D., (2003), *Resistance measurements at the nanoscale: scanning probe ac impedance spectroscopy*, *Electrochimica Acta* **48**, 2207-2213.
  51. Layson A.R., Teeters D., (2004), *Polymer electrolytes confined in nanopores: using water as a means to explore the interfacial impedance at the nanoscale*, *Solid State Ionics* **175**, 773-780.
  52. Li B., Tahara K., Adisoejoso J., Vanderlinden W., Mali K.S., De Gendt S., Tobe Y., De Feyter S., (2013), *Self-Assembled Air-Stable Supramolecular Porous Networks on Graphene*, *ACS Nano* **7**, 10764-10772.
  53. Ligor O., Gautier B., Descamps-Mandine A., Albertini D., Baboux N., Militaru L., (2009), *Interpretation of scanning capacitance microscopy for thin oxides characterization*, *Thin Solid Films* **517**, 6721-6725
  54. Lin Z., Bremond G., Bassani F., (2011), *Memory properties and charge effect study in Si nanocrystals by scanning capacitance microscopy and spectroscopy*, *Nanoscale Research Letters* **6**, 163.
  55. Lingyun H., Bierwagen G.P., Tallman D.E., (2003), *Use of scanning thermal microscope to examine corrosion protective coatings in exposure*, *Progress in Organic Coatings* **47**, 233-248
  56. Lohrengel M.M., Heiroth S., Kluger K., Pilaski M., Walther B., (2006), *Microimpedance - Localized material analysis*, *Electrochimica Acta* **51**, 1431-1436
  57. Lu R., Harigaya S., Ishimura T., Nagase K., Miyakoshi T., (2004), *Development of a fast drying lacquer based on raw lacquer sap*, *Progress in Organic Coatings* **51**, 238-243
  58. Martin Y., Williams C.C., Wickramasinghe H.K., (1987), *Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100Å scale*, *Journal of Applied Physics* **61**, 4723-4729
  59. Matey J.R., Blanc J., (1985), *Scanning Capacitance Microscopy*, *Journal of Applied Physics* **57**, 1437-1444.



60. Meyer G. and Amer N.M., Appl. Phys. Lett., 53 (1988), 1045.
61. Murphy D.B., (2001), *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging*, USA, Wiley-Liss.
62. Nonnenmacher M., O'Boyle P.M., Wickramasinghe H.K., (1991), *Kelvin probe force microscopy*, Applied Physics Letters, **58**, 2921-2923.
63. NT-MDT Instruction Manual, (2007), Moscow, Russia
64. O'Hayre R., Lee M., Prinz F.B.,(2004a), *Ionic and electronic impedance imaging using atomic force microscopy*, Journal of Applied Physics **95**, 8382-8392
65. O'Hayre R., Feng G., Nix W.D., Prinz F.B., (2004b), *Quantitative impedance measurement using atomic force microscopy*, Journal of Applied Physics **96**, 3540-3549.
66. Olsson C.O.A., Landolt, D., (2003), *Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth*, Electrochimica Acta **48**, 1093-1104.
67. Palermo V., Palma M., Samori P., (2005), *Electronic Characterization of Organic Thin Films by Kelvin Probe Force Microscopy*, Advanced Materials **18**, 145-164.
68. Pan T., Wang Z., (2013), *A polyaniline based intrinsically conducting coating for corrosion protection of structural steels*, Microscopy Research and Technique **76**, 1186-1195.
69. Pingree L.S.C., Fabbroni Martin E., Shull K.R., Hersam M.C., (2005), *Nanoscale Impedance Microscopy - A Characterization Tool for Nanoelectronic Devices and Circuits*, IEEE Transactions on Nanotechnology **4**, 255-259
70. Pingree L.S.C., Hersam M.C., (2005), *Bridge-enhanced nanoscale impedance microscopy*, Applied Physics Letters **87**, 233117.
71. Plecenik T., Gregor M., Sobota R., Truchly M., Satrapinskyy L., Kurth F., Holzapfel B., Iida K., Kus P., Plecenik A., (2013), *Surface transport properties of Fe-based superconductors: The influence of degradation and inhomogeneity*, Applied Physics Letters **103**, 052601

72. Puntambekar K.P., Pesavento P.V., Frisble C.D., (2003), *Surface potential profiling and contact resistance measurements on operating pentacene thin-film transistors by Kelvin force microscopy*, Applied Physics Letters **83**, 5539-5541
73. Ramirez-Salgado J., Domingues-Aguilar M.A., Castro-Dominguez B., Hernandez-Hernandez P., Newman R.C., (2013), *Detection of secondary phases in duplex stainless steel by magnetic force microscopy and scanning Kelvin probe force microscopy*, Materials Characterization **86**, 250-262.
74. Reymers B. (red.), (1984), *Praca zbiorowa, Mały Poradnik Mechanika TOM II*, WNT, Warszawa
75. Rosenwaks Y., Shikler R., Glatzel Th., Sadewasser S., (2004), *Kelvin probe force microscopy of semiconductor surface defects*, Physical Review B **70**, 085320.
76. Sarid D., (2007), *Exploring Scanning Probe Microscopy with MATHEMATICA*, WILEY-VCH, Weinheim
77. Sathirachinda N., Wessman S., Pettersson R., (2011), *Evaluation of corrosion behaviour in a 317L stainless steel strip welding using scanning Kelvin probe force microscopy*, Materials and Corrosion **62**, 1092-1099.
78. Schönherr H., Vancso G.J., (2010), *Scanning Force Microscopy of Polymers*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag
79. Schulze A., Hantschel T., Eyben P., Verhulst A.S., Rooyackers R., Vandooren A., Vandervorst W., (2013), *Quantitative three-dimensional carrier mapping in nanowire-based transistors using scanning spreading resistance microscopy*, Ultramicroscopy **125**, 18-23
80. Shao R., Kalinin S.V. Bonnell D.A., (2003), *Local impedance imaging and spectroscopy of polycrystalline ZnO using contact atomic force microscopy*, Applied Physics Letters **82**, 1869-1871
81. Singh R., Ravikumar B., Kumar A., Dey P.K., Chatteraj I., *The effects of cold working on sensitization and intergranular corrosion behavior of*

- AISI 304 stainless steel*, Metallurgical and Materials Transactions A **34** 2441-2447.
82. Slinkmann J.A., Wickramasinghe H.K., Williams, (1991), *Scanning capacitance-voltage microscopy*, U.S. Patent No. 5,065,103, 12.11.1991.
83. Song F., Zhang X., Liu S., Tan Q., Li D., (2014), *The effect of quench rate and overageing temper on the corrosion behaviour of AA 7050*, Corrosion Science **78**, 276-286
84. Souier T., Stefancich M., Chiesa M., (2012), *Characterization of multi-walled carbon nanotube-polymer nanocomposites by scanning spreading resistance microscopy*, Nanotechnology **23**, 405704
85. Szociński M., Darowicki K., SchaeferK., (2013a), *Application of impedance imaging to evaluation of organic coating degradation at a local scale*, Journal of Coatings Technology and Research **10**, 65-72
86. Szociński M., Darowicki K., (2013b), *Local impedance spectra of organic coatings*, Polymer Degradation and Stability **98**, 261-265.
87. Vargel C., (2004), *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, Amsterdam
88. Wang Y., van der Weide D.W., (2005), *Microfabrication and application of high-aspect-ratio silicon tips*, Journal of Vacuum Science and Technology B **23**, 1582-1584.
89. Wang Z., Gu C., Li J., Cui Z., (2005), *A novel method for making high aspect ratio solid diamond tips*, Microelectronics Engineering **78-79**, 353-358
90. Williams C.C., Wickramasinghe H.K., (1986), *Scanning thermal profiler*, Applied Physics Letters **49**, 1587-1589
91. Wolny S., Siemieniec A., (2002), *Wytrzymałość Materiałów część 1*, Wydawnictwa AGH, Kraków
92. Yanev V., Rommel M., Bauer A.J., Frey L., *Characterization of thickness variations of thin dielectric layers at the nanoscale using scanning capacitance microscopy*, Journal of Vacuum Science and Technology B **29**, 01A401

93. Yang Y., Lai K., Tang Q., Kundhikanjana W., Kelly M.A., Zhang K., Shen Z., Li X. (2012). *Batch-fabricated cantilever probes with electrical shielding for nanoscale dielectric and conductivity imaging*. Journal of Micromechanics and Microengineering **22**, 115040.
94. Yengui M., Riedel D., (2014), *Cobalt adsorption on the bare Si(100)2x1 surface at low temperature (12K)*, Surface Science **619**, 10-18.
95. Zhumaev U., Rudnev A.V., Li J.F., Kuzume A., Vu T.H., Wandlowski T., (2013), *Electro-oxidation of Au(111) in contact with aqueous electrolytes: New insight from in situ vibration spectroscopy*, Electrochimica Acta **112**, 853-863

**Projekt realizowany był ramach grantu Preludium 2011/01/N/ST5/05594 pt.: „Badanie elektrycznych i mechanicznych własności warstw pasywnych przy użyciu Mikroskopu Sił Atomowych” przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki.**

**Praca badawcza realizowana w ramach projektu systemowego „InnoDoktorant – stypendia dla doktorantów, VI edycja”. Projekt jest współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Społecznego (Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet VIII, Działanie 8.2, Poddziałanie 8.2.2: „Regionalne Strategie Innowacji”).**

