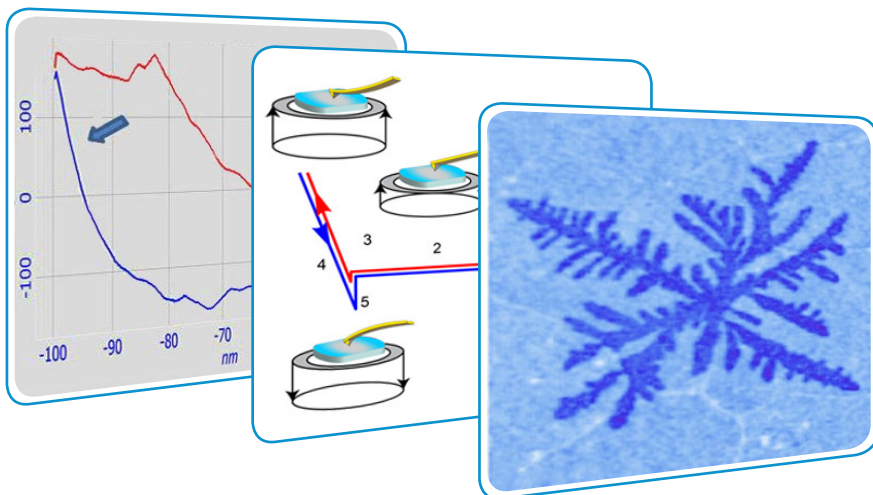


## Изучение наномеханических свойств материалов с применением атомно-силовой микроскопии



- Силовые эффекты в методах визуализации и спектроскопии, основанных на атомно-силовой микроскопии
- Контактный резонанс, визуализация по фазе колебаний, диссипация, бимодальное возбуждение
- Наноиндентирование на основе количественной атомно-силовой микроскопии

Сергей Магоно, NT-MDT Development

В статье рассмотрены различные аспекты измерения локальных механических взаимодействий, используемых в атомно-силовой микроскопии (АСМ), и их проявления в ряде практических исследований, проведенных с помощью сканирующего зондового микроскопа НЕКСТ. Основные моменты изложения - использование силовых взаимодействий зонда и образца в различных методах картирования состава неоднородных материалов и количественный анализ механических свойств в микроскопических масштабах вплоть до нескольких нанометров. Статья состоит из введения, трех разделов, в которых описаны методики силовых измерений в контактном режиме, в режиме модуляции амплитуды (АМ) и при проведении АСМ наноиндентирования, и заключения. Представлен теоретический анализ экспериментальных данных на основе модели Эйлера-Бернулли и асимптотических решений соответствующих колебаний зонда при его взаимодействии с образцом.

### ВВЕДЕНИЕ

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) была создана для исследования широкого спектра материалов путем визуализации с высоким пространственным разрешением [1]. В первых реализациях микроскопов для этой цели использовался миниатюрный кантилевер, оснащенный острым зондом, который сканировал поверхность образца в контактном режиме. Сила взаимодействия между зондом и образцом приводит к отклонениям кантилевера, по которым можно построить рельеф поверхности. Измерение силы взаимодействия между зондом и образцом и анализ этого параме-

тра стало необходимой частью процесса усовершенствования методик визуализации поверхности [2], а также изучения локальных механических свойств материалов [3]. Снижение нормальной и латеральной компонент силы прижима позволило уменьшить негативное воздействие зонда на мягкие материалы, сузить область контакта зонд-образец и, тем самым, повысить пространственное разрешение визуализации верхних компонентов поверхностных структур.

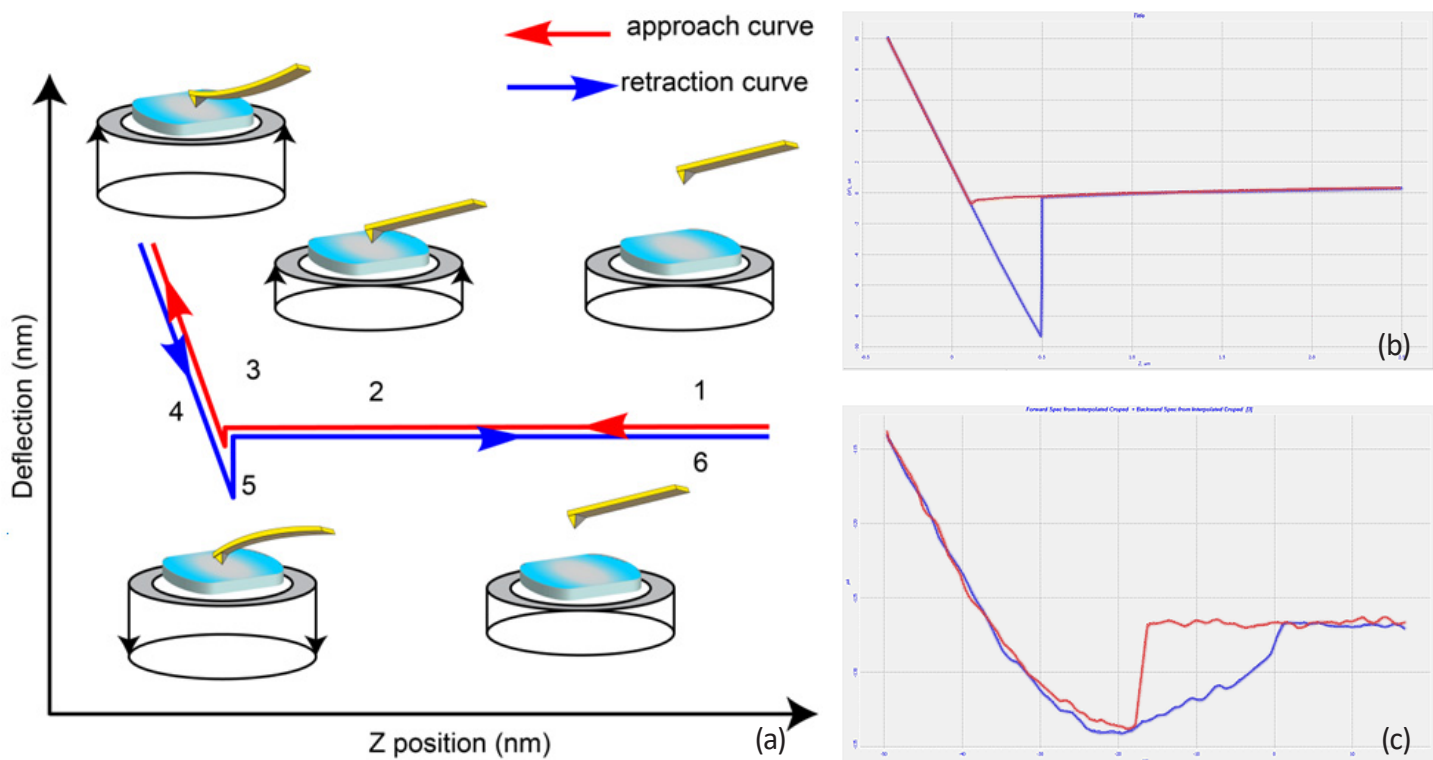


Рис. 1а-с. (а) Схема измерения кривых  $DvZ$  с помощью АСМ микроскопа. При подводе (1-2-3) образец поднимается под действием пьезопровода и нажимает на зонд, что приводит к изгибу зондового датчика в вертикальном направлении. В ходе отвода образца (4-5-6) изгиб зондового датчика уменьшается, а перед отрывом наблюдается эффект адгезии зонда на образце. (b)-(c) Экспериментальные кривые, полученные для поверхности Si и для образца резины. Хорошо различимы участки, на которых доминируют жесткость образца и адгезия зонда.

Основную информацию об этих взаимодействиях можно получить из силовых кривых (deflection vs Z,  $DvZ$ ), которые представляют собой зависимости отклонения кантилевера от расстояния между зондом и образцом. Схема получения кривых  $DvZ$  и практические примеры показаны на Рис. 1а-с. На начальной стадии приближения кантилевера к образцу доминируют силы притягивания, которые отклоняют кантилевер вниз. На некотором расстоянии становится все более заметным влияние сил отталкивания, изгибающих кантилевер вверх.

Заметный излом на кривой отвода зонда от поверхности Si (Рис. 1b) обусловлен силами поверхностного натяжения, действующими со стороны водяного мениска, который часто возникает на поверхности образца при проведении измерений на воздухе. Этот эффект отсутствует при проведении АСМ измерений в водной среде [2]. Аналогичный участок отрыва на силовой кривой для образца резины (Рис. 1c) выглядит во многом иначе, что можно объяснить действием сил адгезии между зондом и образцом. Вообще говоря, измерение АСМ силовых кривых имеет много общего с методиками, используемыми в приборах измерения поверхностных сил, и с измерением кривых индентирования с помощью стилусов.

Применение силовых кривых для исследования локальных механических свойств материалов су-

щественно расширило область применений АСМ. Чрезвычайно высокая чувствительность этой методики к силе стимулировала огромное количество работ по деформации нанообъектов, в которых с помощью специальных зондов, предназначенных для давления на поверхность, удавалось растягивать даже отдельные макромолекулы. Сочетание уникальной чувствительности к силе и миниатюрных размеров зонда оказалось весьма важным для проведения наноиндентирования и экспериментов по молекулярной адгезии в наномасштабе. Обычно при проведении наноиндентирования с помощью АСМ кривые  $DvZ$  регистрируются со скоростью в диапазоне 0,01-10 Гц, весьма далеко от резонансной частоты зондового датчика. Силовая кривая снимается в одной точке контакта, но эту методику можно расширить с целью картирования исследуемой поверхности, проведя съемку в сетке точек (в процедуре Force Volume используется сетка с размерами до 128x128); однако подобный подход требует значительного времени измерений и высокой стабильности микроскопа по температурному дрейфу. Впрочем, скорость подобного процесса можно значительно увеличить, определяя кривую  $DvZ$  всего несколькими характерными точками, по которым можно строить карты твердости и адгезионной силы. Эти методы предназначены для изучения относительно твердых образцов с модулем упругости более 1 ГПа.

Ряд проблем, возникающих при визуализации в контактном режиме, удалось преодолеть благодаря разработке колебательных методов (АМ и частотной модуляции ЧМ), в которых измерения проводятся с помощью воздействия со стороны зондового датчика, колеблющегося на частоте изгибного резонанса (30 кГц - 1 МГц). Метод отображения фазовой задержки, обычно именуемый методом отображения фазы, позволяет получать карты состава многокомпонентных полимеров, что возможно, главным образом, за счет того, что эти компоненты различаются по своим локальным механическим и адгезионным свойствам [6]. Контраст фазы оказался достаточным для наблюдения частиц резин, стекол и неорганических материалов в полимерных смесях, блок-сополимерах и композитах, однако к настоящему времени

нет надежной интерпретации этого контраста в терминах механических свойств. Ниже будут показаны особенности наномеханического анализа силовых кривых от полимерных образцов, полученных с помощью АСМ наноиндентирования, которое можно рассматривать как развитие метода анализа кривых  $DvZ$ , регистрируемых при изменении деформации образца под действием изменяющейся нагрузки со стороны зонда.

При измерении локальных наномеханических характеристик этот метод обеспечивает высокое разрешение по расстоянию и по силе. Ниже будут приведены примеры, подтверждающие этот тезис. Будут описаны различные типы кривых наноиндентирования и особенности их количественного анализа.

## СИЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНД-ОБРАЗЕЦ И НАНОМЕХАНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО КОНТАКТНЫМ МЕТОДАМ

Контактный режим, с которого начиналось развитие АСМ, опирается на использование нормальных и латеральных сил, действующих между зондом и поверхностью во время сканирования. В идеале для съемки неискаженного рельефа поверхности желательно использовать минимальную силу прижима.

Однако на практике это не всегда возможно, поскольку во многих случаях наблюдается сильное притяжение зонда к поверхности и к поверхностным неоднородностям, вызванное действием капиллярных сил, что может привести к выходу сигнала зонда за пределы диапазона управления, поддерживаемого системой обратной связи. Эффекты вариации силы в контактном режиме приводят к регулярным и нерегулярным искажениям изображений исследуемых образцов; в литературе описано множество подобных эффектов [7].

Несколько другая ситуация возникает, если приходится учитывать влияние латеральных сил, как будет видно из следующего примера. На Рис. 2а-d представлены изображения нескольких пентаценовых пленок на подложке Si, имеющих дендритные структуры на поверхности первого слоя. Эти изображения были получены с помощью треугольного зондового датчика из  $Si_3N_4$ , имеющего упругую постоянную  $\sim 0,06$  Н/мкм.

Изображения по высоте и по латеральным силам (Рис. 2а-б) измерялись в направлении, перпендикулярном главному направлению зондового датчика.

Как видно из изображения по латеральным силам, отдельные части дендритных структур различаются по контрасту, как между собой, так и с лежащим под ним пентаценовым слоем. Одномерные профили высоты одного дендрита показывают, как и следовало ожидать, дают для высоты дендрита значение 2 нм, которое совпадает с толщиной одного слоя при упаковке молекулярных плоскостей перпендикулярно плоскости слоя (Рис. 2д). Изображение по высоте, полученное при сканировании вдоль главной оси зондового датчика, заметно отличается от других. Так, часть дендрита, имеющая более низкий контраст на изображении по латеральным силам, оказалась на 1 нм ниже, чем остальная часть структуры (Рис. 2д). Этот эффект может возникнуть из-за изменения латеральной силы в этой области, что привело к перераспределению изгиба зондового датчика по разным степеням свободы. Вследствие этого изменился отклик по нормальной компоненте силы и регистрируемый рельеф поверхности. Причиной изменения латеральной силы могли послужить флуктуация коэффициента эпитаксии для разных частей дендрита и зеренная структура лежащего под дендритом первого слоя [8].

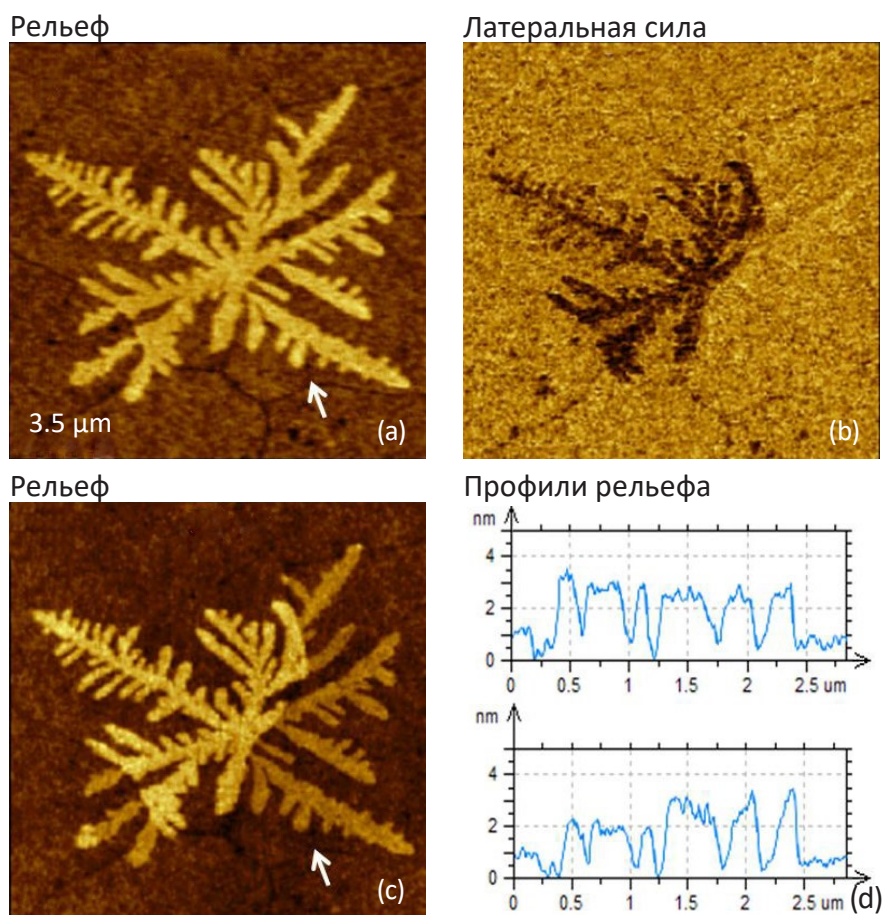


Рис. 2a-d. Изображение пентаценового слоя с дендритной структурой на поверхности, полученное в контактном режиме. Изображения по высоте и по латеральной силе (a)-(b) при сканировании с помощью треугольного зондового датчика из Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в направлении, перпендикулярном главному направлению зондового датчика. Изображение по высоте (c) получено при сканировании вдоль главного направления зондового датчика. Контраст на изображениях (a) и (c) - 0-5 нм. Контраст изображения по латеральным силам дан в относительных единицах.

На Рис. 3a-c представлен пример исследования образца высокоплотного полиэтилена с лежащей на нем чешуйкой графита с помощью динамического механического метода (метод контактного резонанса) в контактном режиме. В ходе измерений по этой методике зонд постоянно находится в контакте с образцом и производится регистрация АЧХ зондового датчика, возбуждаемого пьезопри-

водом. АЧХ обычно содержит один или несколько контактных резонансов. Если сравнить АЧХ, полученные в различных точках поверхности образца, то они будут отличаться по амплитуде, фазе или частоте резонансов в зависимости от твердости образца в точке измерений. Вообще говоря, увеличение твердости приводит к повышению частоты резонанса.

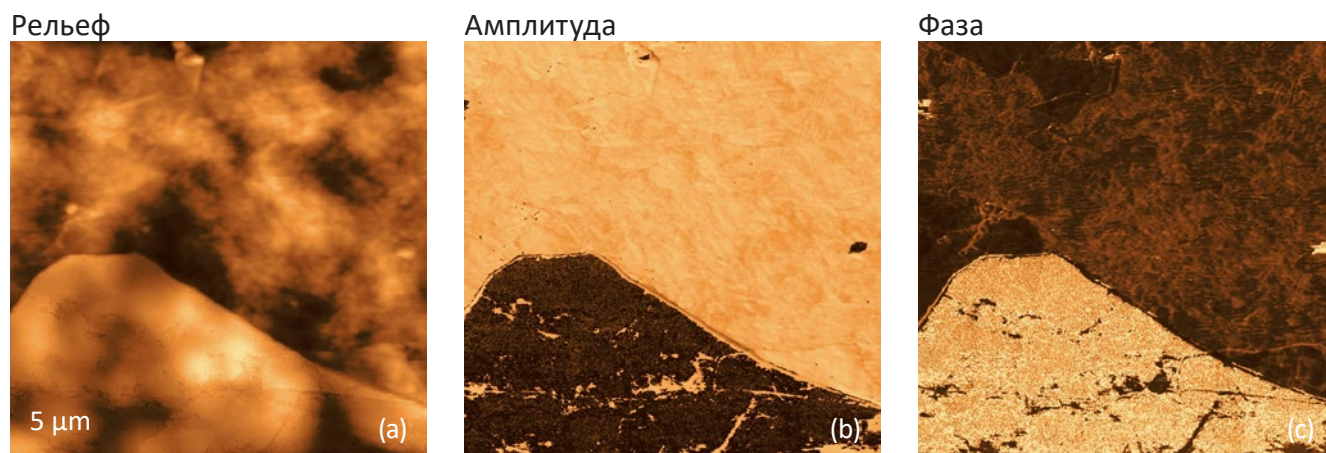


Рис. 3a-f. Пример измерений по методу контактного резонанса для образца из высокоплотного графита с чешуйкой графита. Одновременно измеренные изображения по высоте (a), амплитуде (b) и фазе (c). Изображения по амплитуде и фазе получены на резонансной частоте 860 кГц зондового датчика с упругой постоянной 4 Н/мкм. Контраст по выступам на поверхности на рисунке (a) - 0-50 нм, диапазон изменений фазы - 0-50 нм. Контраст изображения по амплитуде (b) дан в относительных единицах.

Этот эффект хорошо проявляется на изображениях по амплитуде и фазе на Рис. 3b-с. Для края чешуйки графита, расположенной на изображении внизу (Рис. 3а), амплитуда оказалась ниже, а контраст по фазе - выше, чем для области полимера, расположенной вверху. Это согласуется с тем фактом, что на исследуемом графит (модуль упругости ~10 ГПа) является более твердым компонентом. Кроме того, на изображении по фазе заметны ва-

риации контраста по поверхности полимера. Это явление можно объяснить локальными вариациями твердости или адгезионной силы. Оно показывает более высокую чувствительность отклика сигнала по фазе. Интерес к методу контактного резонанса продолжает расти, что связано с его потенциалом изучать вязкоупругие характеристики образцов [9] и, тем самым, расширить спектр локальных механических свойств материалов.

## МЕТОД ОТОБРАЖЕНИЯ ФАЗЫ

Появление колебательных АМ методов существенно расширило сферу применения АСМ, в которую теперь входят и мягкие материалы, например, полимеры и биологические объекты. Вследствие малого времени контакта зонда, колеблющегося на резонансной частоте кантилевера, в этих методах удалось минимизировать нежелательные сдвиговые напряжения материала, которые характерны для контактного режима могут повредить образец. Сила взаимодействия между зондом и образцом при использовании АМ управляется с помощью отслеживания текущей амплитуды колебаний зонда, осциллирующего на частоте, равной или близкой к резонансу кантилевера, удерживания затухания колебаний на заданном уровне в ходе сканирования. Этот принцип чаще всего используется при проведении АСМ измерений во внешних средах.

В другом колебательном режиме, фазовой модуляции (ФМ), используется управление частотой колебаний. Ранее этот подход применялся только для измерений в высоком вакууме, но в последнее время появились практические реализации для работы в газовых и жидкостных средах.

Управление уровнем рабочей амплитуды в режиме АМ зависит от способа приведения зонда в контакт с образцом (бесконтактный и контактный режимы). В полуконтактном режиме используются более высокие уровни силы взаимодействия между зондом и образцом, что позволяет добиться заметного сдвига фазы колебаний зонда. Метод Отображения Фазы оказался очень полезен для исследования многокомпонентных полимеров, поскольку он имеет высокую чувствительность к локальным вариациям характеристик материала, таким как, например, механические и адгезионные свойства. Однако интерпретация фазового контраста остается очень сложной проблемой.

Во многих случаях установить однозначное соответствие между изменениями фазы и химическим

составом или механическим свойством (адгезией, вязкоупругостью, упругостью и т.п.) невозможно. Трудность задачи адекватной интерпретации данных по вариации фазы обусловлена несколькими факторами, среди которых: (i) резкий переход (бифуркация) зонда из зоны сильного притяжения в зону сильного отталкивания, который длится небольшую часть периода колебаний; (ii) локализация взаимодействия между зондом и образцом в области порядка нескольких нанометров; (iii) нелинейное изменение сил притяжения и упругой податливости в зоне отталкивания; (iv) взаимозависимость регистрируемых значений характеристик материала (вязкоупругость, адгезия, коэффициент трения) и текущих параметров сканирования (амплитуда, частота, положение кантилевера). Особую сложность интерпретация изображений по амплитуде и по фазе приобретает в случае вязкоупругих полимеров.

Несмотря на все упомянутые трудности, Метод Отображения Фазы доказал свою эффективность для картирования состава многокомпонентных полимерных материалов. В ходе исследований был найден ряд полуэмпирических соотношений между фазовым контрастом и химической природой компонентов полимерных и резиновых композитов.

Например, если измерения проводятся с помощью жесткого зондового датчика (упругая постоянная ~40 Н/мкм) при повышенной силе прижима ( $A_0=50$  нм,  $A_{sp}=20$  нм) изменению контраста фазы по шкале от самого темного до самого светлого соответствует следующая последовательность материалов: наполнители, пластики, бутилкаучук, EPDM каучук, стирен-бутадиеновый каучук, бутадиеновый каучук, натуральный каучук, масло. Эту последовательность можно использовать при анализе данных, полученных на микроскопе НЕКСТ, в котором сдвиг фазы производится в диапазоне от -90 до 90 градусов относительно фазы на резонансе зондового датчика.

Практические примеры изображений, полученных по Методу Отображения Фазы, приведены на Рис. 4-5.

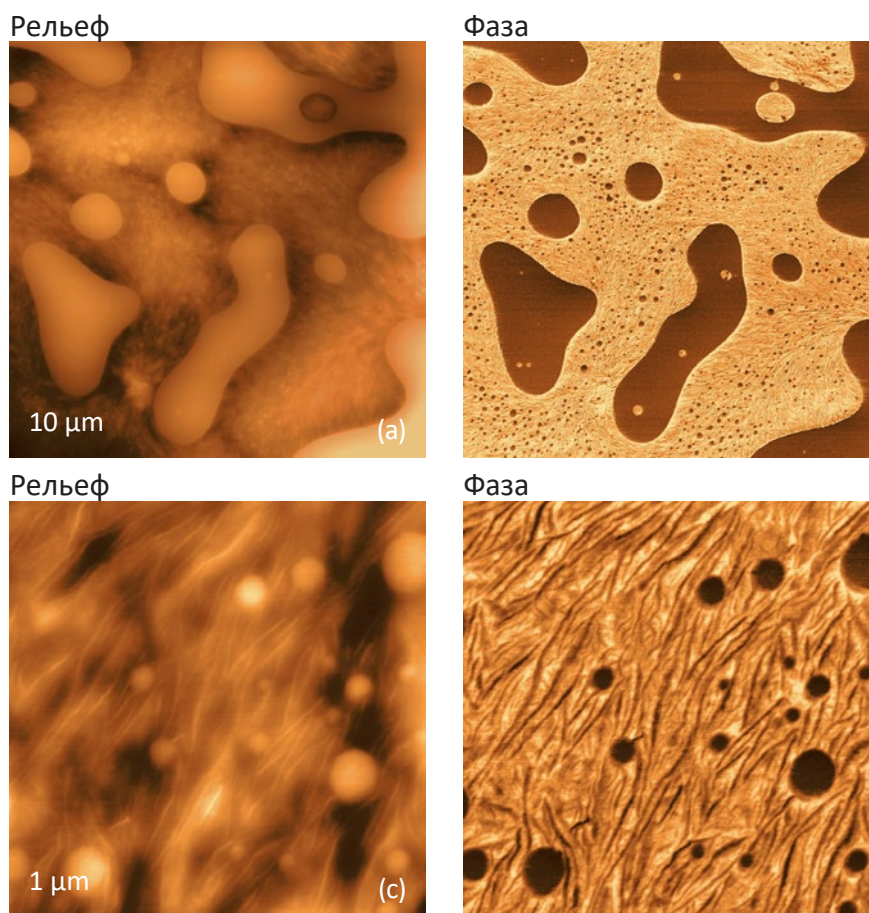


Рис. 4а-д. Изображения по высоте и по фазе на двух масштабах от образца смеси PS-LDPE. Изображения получены в режиме АМ с помощью жесткого зондового датчика ( $k=30$  Н/мкм) при повышенной силе прижима ( $A_0=20$  нм,  $A_{sp}=50$  нм). Контраст по выступам на поверхности: (а) - 0-250 нм, (с) - 0-30 нм. Контраст изображений по фазе: (b) и (d) - 0-95 градусов, (f) - 0-65 градусов.

Первый пример (Рис. 4а-д) взят из исследования пленки, состоящей из двух несмешивающихся полимеров полистирена (polystyrene, PS) и низкоплотного полиэтилена (low density polyethylene, LDPE). На изображении фазе колебаний, полученном при повышенной силе прижима, заметно разделение микрофаз материала пленки в микронном и субмикронном масштабе. На изображении большего масштаба (Рис. 4а-б) видно, что в матрице присутствуют мелкие элементы, которые можно поставить в соответствие ламеллярной структуре LDPE, а также круглые и вытяженные блоки с гладкими границами, которые относятся к аморфному PS. Это предположение о распределении компонентов подтверждается распределением контраста на изображении по фазе: более твердому материалу (в нашем случае PS, имеющий модуль порядка 2-3 ГПа) обычно соответствуют более темные участки, чем более мягкому (LDPE

имеет модуль упругости порядка 150-290 МПа). При уменьшении масштаба (Рис. 4с-д) контраст изображения по фазе четко выделяет нанометровые домены PS с диаметрами 20-100 нм и более темные линейные структуры (с шириной ~10 нм), которые относятся к отдельным ламеллам LDPE, погруженным в более мягкую аморфную матрицу из этого полимера.

Второй, гораздо более сложный, пример применения Метода Отображения Фазы - исследование двухкомпонентной смеси, состоящей из PS и поли(бутадиен)а (poly(butadiene), PB), взятых в отношении 1:1. Изображения этого образца, полученные на разных масштабах, представлены на Рис. 5а-е. На поверхности его морфология характеризуется выступающими округлыми блоками PS, частично погруженными в матрицу PB (Рис. 5а).

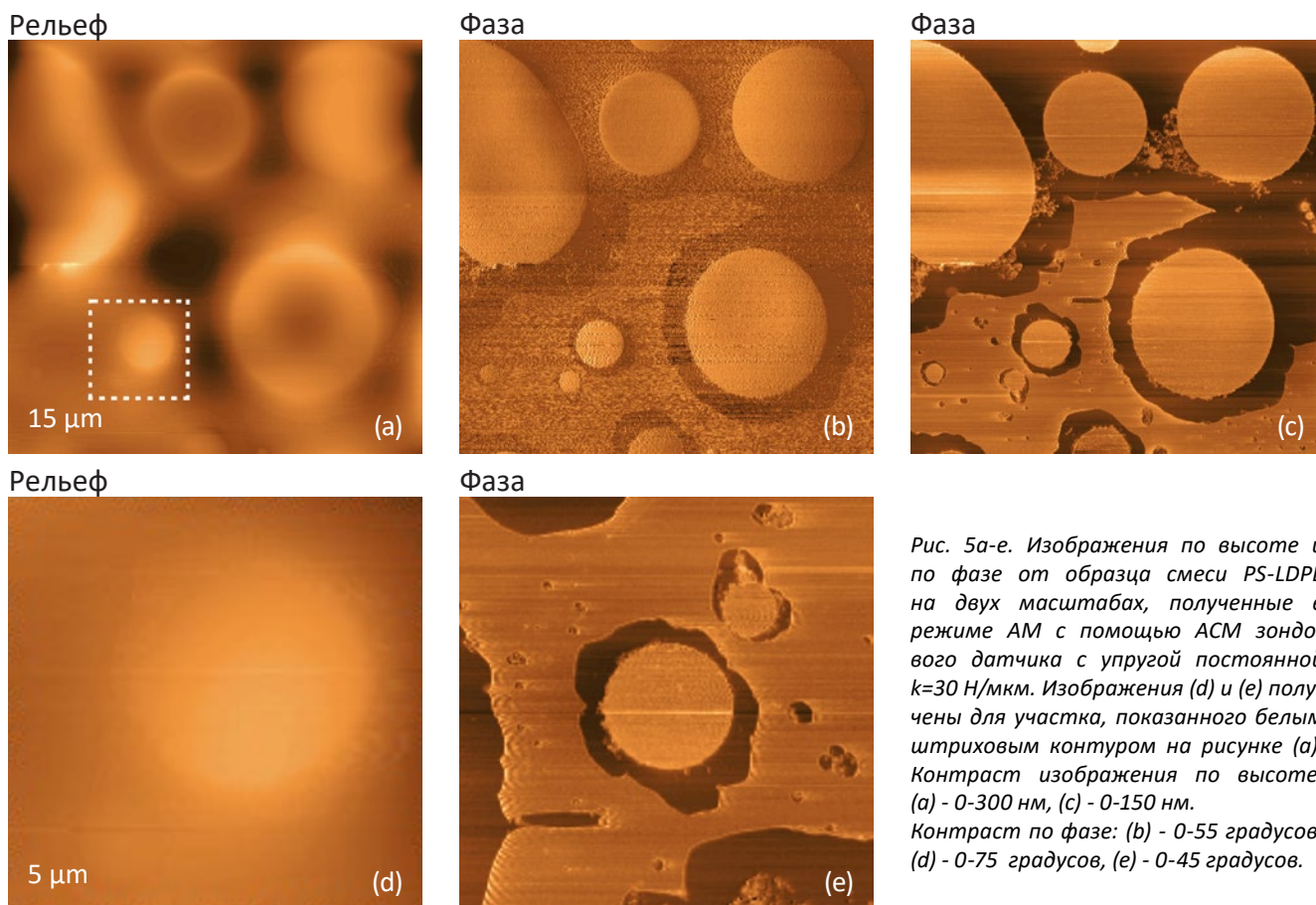


Рис. 5а-е. Изображения по высоте и по фазе от образца смеси PS-LDPE на двух масштабах, полученные в режиме AM с помощью АСМ зондового датчика с упругой постоянной  $k=30$  Н/мкм. Изображения (d) и (e) получены для участка, показанного белым штриховым контуром на рисунке (a). Контраст изображения по высоте: (a) - 0-300 нм, (c) - 0-150 нм. Контраст по фазе: (b) - 0-55 градусов, (d) - 0-75 градусов, (e) - 0-45 градусов.

Изображения по фазе, полученные при низкой и при повышенной силе прижима (Рис. 5b-с), выявили гораздо больше неоднородностей структуры, чем ожидалось. Контраст, близкий к контрасту округлых доменов PS, демонстрирует также большой плоский участок, расположенный между этими доменами. При большем увеличении изображение по фазе, полученное при повышенной силе прижима, можно охарактеризовать четырьмя основными уровнями контраста. Как будет показано ниже, некоторые из обнаруженных структур можно отнести к тонким слоям PS, погруженным в матрицу PE. Судя по этому примеру, можно предположить, что контраст по фазе чувствителен не только к пространственным вариациям механических характеристик, но и к распределению компонентов материала в вертикальном направлении. Поэтому в ряде кажущимися простыми случаев двухкомпонентных материалов интерпретация изображений по фазе оказывается далеко нетривиальной задачей. Широкий функционал микроскопа НЕКСТ, который включает несколько генераторов и синхронных детекторов, позволяет проводить исследования локальных механических свойств по нетрадиционным методам, например, по методу с использованием возбуждения колебаний кантилевера на частотах первых двух изгибных

резонансов. Такой подход был описан в работе [10]. Один из подобных методов был использован нами для исследования неоднородных полимеров. Здесь мы рассмотрим пример мезоморфного поли(диэтилсилоксана) (poly(diethylsiloxane), PDES), островковая пленка которого была получена втиранием в подложку Si. В более ранних исследованиях аналогичных образцов помощью АСМ [11] на изображениях по фазе в режиме AM, полученных при повышенной силе прижима зонда, были обнаружены четко разделенные участки, соответствующие поверхности подложки, а также аморфной и кристаллической фазам PDES. Кроме того, на изображениях по высоте от этого образца, полученных на втором изгибном резонансе (для него жесткость кантилевера в  $\sim 36$  больше, чем, для первого резонанса), оказались невидимы области занятые аморфным материалом, поскольку в этом случае зонд свободно проходил через эти мягкие участки.

На Рис. 6 представлены изображения по высоте (на частоте первого изгибного резонанса) и по фазе от образца PDES (на частотах первого и второго изгибных резонансов), иллюстрирующие применение рассматриваемого подхода.

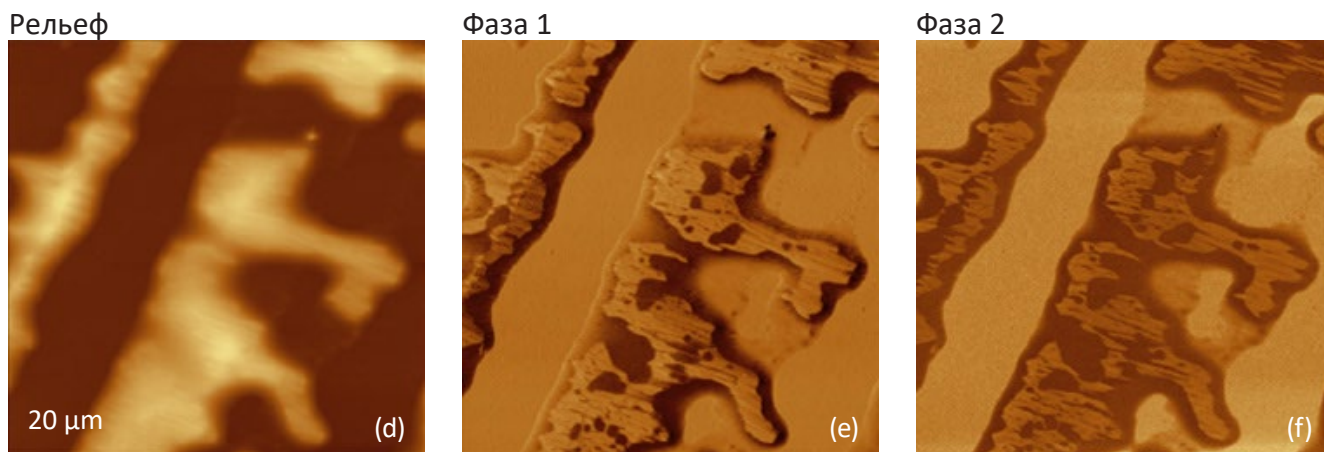


Рис. ба-с. Изображения по высоте и по фазе в режиме модуляции амплитуды; кремниевый зондовый датчик (упругая постоянная  $\sim 4$  Н/мкм) возбуждался на частотах первого и второго изгибных резонансов, равных 88,2 кГц и 558 кГц, соответственно. Топография получена на частоте первого изгибного резонанса, контраст по высоте - 0-400 нм. Контраст изображений «Фаза 1» (для первой изгибной моды) и «Фаза 2» (для второй изгибной моды) - 0-50 градусов 0-70 градусов, соответственно.

На изображениях видны участки PDES, частично покрывающие поверхность подложки и ориентированные в направлении втирания (от левого нижнего угла к правому верхнему углу). Изображения по высоте и по фазе заметно различаются: ламеллярные агрегаты, погруженные в аморфное окружение, имеют гораздо более яркий контраст по фазе, чем аморфный полимер. На изображении по высоте эти ламеллярные структуры едва видны. Сравнение изображений по фазе, полученных на частотах первого и второго изгибных резонансов, показывает, что для второго резонанса контраст по фазе выше, однако не столь сильно, как сообщалось в работе [10]. Аналитическое рассмотрение процесса колебаний зондового датчика показывает, что между этими модами колебаний имеется заметное взаимодействие. Несмотря на то, что использование методов с возбуждением зондового датчика на двух разных частотах дает новые данные о структуре образцов, для извлечения из этих данных информации о механических

свойствах необходима адекватная модель взаимодействия между зондом и образцом.

Упомянутая выше сложность интерпретации изображений обусловлена неоднородностью материалов, изучение которой представляет большой интерес в плане расширения возможностей наномеханических методик за пределы традиционной съемки топографии поверхности. Эта заинтересованность привела к разработке ряда теоретических и практических методов исследования диссипативных и вязкоупругих характеристик полимеров и других материалов в наномасштабе. Ниже представлен краткий теоретический анализ поведения зондового датчика в режиме АМ. Амплитуда и фаза колебаний зондового датчика при его взаимодействии с образцом выражаются через механические силы, действующие в ходе подвода зонда к образцу ( $F_a$ ) и в ходе обратного перемещения ( $F_r$ ), следующим образом [12]:

$$\begin{cases} \sin \theta = \frac{1}{N} \int_0^{\pi} [F_a - F_r](Z_c + x \cos y) \sin y dy + \frac{A_{sp}}{A_0} \\ \cos \theta = -\frac{1}{N} \int_0^{\pi} [F_a - F_r](Z_c + x \cos y) \cos y dy \end{cases}$$

где  $A_0$  - амплитуда колебаний зондового датчика до возникновения силового взаимодействия между зондом и образцом;  $Z_c$  - среднее положение кантилевера относительно поверхности в процессе колебаний и

$$N = \frac{\pi A_0 k}{Q}$$

( $k$  и  $Q$  - упругая постоянная зондового датчика и его добротность на частоте первого резонанса изгибных колебаний). Решение этих уравнений сильно зависит от интегралов.



и

$$I_{\sin} = \int_0^{\pi} [F_a - F_r](Z_c + x \cos y) \sin y dy$$

$$I_{\cos} = \int_0^{\pi} [F_a - F_r](Z_c + x \cos y) \cos y dy$$

которые можно назвать интегралом диссипативных сил и интегралом консервативных сил. Если действуют только консервативные силы, интеграл диссипации обращается в нуль, и первое уравнение упрощается.

Обработка данных, полученных с помощью колебательных АСМ методов, с целью извлечения характеристик материалов включает в себя установление силы взаимодействия между зондом и образцом по имеющимся значениям параметров движения зонда (например, амплитуды и фазы колебаний), а также вычисление значений этих характеристик по имеющейся соотношению или уравнению, связывающему эту характеристику и силу. Как мы показали ранее [13], эту задачу можно решить для электростатического взаимодействия между зондом и образцом, поскольку в этом случае взаимодействие conservative and separable. Кроме того, теоретические модели

для зависимостей поверхностного потенциала и диэлектрической проницаемости от электростатической силы можно проверить для различных геометрий зонд-образец с помощью расчетов по методу анализа конечных элементов. Основную трудность для отыскания механических характеристик по данным измерений в режиме АМ представляет большая неопределенность в наших знаниях о том, как силы  $F_a$  и  $F_r$  связаны с основными механическими свойствами (модуль накопления, модуль потерь, работа адгезии). Консервативные модели (Герц, Снеддон, JKR, DMT) справедливы только при полном отсутствии диссипации, что редко реализуемо в АСМ исследованиях полимеров.

В работе [14] для описания отклика консервативных сил в полимерных образцах было предложено использовать отношение интегралов консервативных и диссипативных сил следующим образом:

$$\tan \delta_{probe} = \frac{I_{\sin}}{I_{\cos}} = \frac{A_{sp} \sin \theta}{A_0 \cos \theta}$$

На изображениях видны участки PDES, частично покрывающие поверхность подложки и ориентированные в направлении втирания (от левого нижнего угла к правому верхнему углу). Изображения по высоте и по фазе заметно различаются: ламеллярные агрегаты, погруженные в аморфное окружение, имеют гораздо более яркий контраст по фазе, чем аморфный полимер. На изображении по высоте эти ламеллярные структуры едва видны. Сравнение изображений по фазе, полученных на частотах первого и второго изгибных резонансов, показывает, что для второго резонанса контраст по фазе выше, однако не столь сильно, как сообщалось в работе [10]. Аналитическое рассмотрение процесса колебаний зондового датчика показывает, что между этими модами колебаний имеется заметное взаимодействие. Несмотря на то, что использование методов с возбуждением зондового датчика на двух разных частотах дает новые данные о структуре образцов, для извлечения из этих данных информации о механических

свойствах необходима адекватная модель взаимодействия между зондом и образцом.

Разумеется, введенный здесь  $\tan \delta_{probe}$  связан очевидным образом с  $\tan \delta_{sample}$ , который равняется отношению модуля потерь и модуля накопления, определяемых в измерениях динамических механических свойств для макроскопических образцов. Поэтому для установления связи между  $\tan \delta_{probe}$  и  $\tan \delta_{sample}$  необходимо провести глубокое экспериментальное исследование, что представляет собой весьма нетривиальную задачу по многим причинам, среди которых различие частот возбуждения, используемых при измерениях механических характеристик на макро- и на микро-уровнях. Касаясь расширения возможностей Метода Отображения Фазы путем добавления каналов регистрации откликов по диссипации и по  $\tan \delta_{probe}$  нельзя сказать, что ситуация представляется перспективной.

Об этом говорит анализ изображений на Рис. 7а-d, полученных от образца двухкомпонентной смеси PS/PB, которая была подвергнута ультразвуковому перемешиванию для улучшения дисперсии компонентов. Эти изображения были получены

при повышенной силе прижима зонда ( $A_{sp}=0.5A_0$ ,  $A_0=80$  нм). Как мы видим, по каналам фазы, диссипации и  $\tan\delta_{probe}$  контраст практически одинаков.

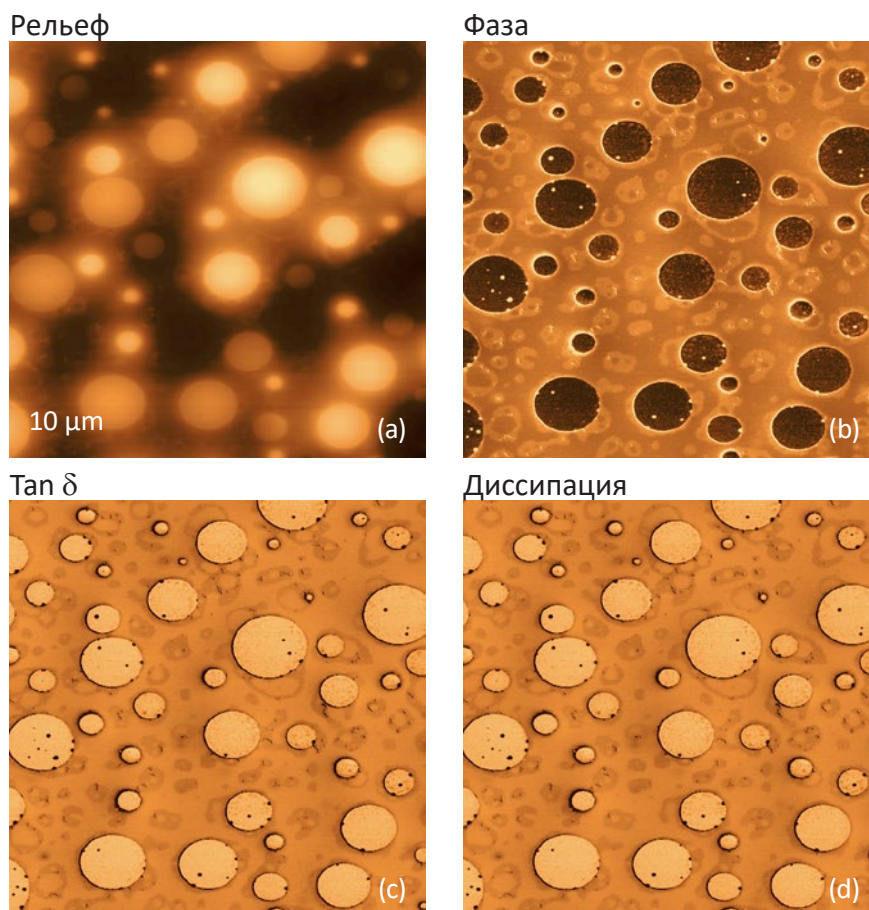


Рис. 7а-d. Изображения по высоте, фазе, диссипации и  $\tan\delta$  от образца смеси PS-PB. Изображения получены в режиме AM с помощью жесткого зондового датчика ( $k=30$  Н/мкм) при повышенной силе прижима ( $A_{sp}=40$  нм,  $A_0=80$  нм). Контраст по высоте на рисунке (а) - 0-300 нм. Контраст по фазе на рисунке (b) - 0-55 градусов. Контраст изображений по диссипации и  $\tan\delta$  дан в произвольных единицах.

## АСМ НАНОИНДЕТИРОВАНИЕ

Использовать кривые DvZ в АСМ методах для получения локальных механических свойств материалов было предложено более 20 лет назад [3]. Ниже будет представлена и проиллюстрирована на примерах основная концепция наномеханических измерений с помощью АСМ. Извлечение количественной информации по наномеханическим свойствам - это довольно сложная задача, которую удается решить для ряда материалов при условии выполнения некоторых требований в ходе анализа. Первое из этих требований относится к надежной характеристике параметров зондового датчика, используемого в АСМ (упругой постоянной кантилевера и формы кончика зонда), а также к точности регистрации отклонений зондового датчика при его контакте с твердой поверхностью. Упругую постоянную зондового датчика обычно находят по методике, предложенной в работе J. Sader и др. [15], в которой используется тепловое

возбуждение датчика. Наилучшую оценку формы кончика зонда дают изображения, полученные с помощью электронной микроскопии [16]. Кроме того, согласно [17-18] неплохие результаты дает использование латексных шариков. Преобразование кривой DvZ в кривую зависимости нагрузки от погружения (load-versus-penetration, PvH) можно осуществить, проведя вычитание наклона калибровочной кривой DvZ, полученной для достаточно твердой поверхности, в качестве примера которой может служить кривая, показанная на Рис. 1b.

Перед проведением АСМ наноиндентирования весьма желательно исследовать морфологию поверхности и выбрать на ней подходящее место. Во избежание возможного повреждения или изменения структуры зонда и образца съемка поверхности проводится в режиме AM.

Для однородных образцов проводится индентирование в нескольких точках, чтобы иметь возможность усреднить характеристики по нескольким кривым  $DvZ$ . При работе с неоднородными материалами наличие предварительно полученной морфологии поверхности позволяет точно знать локализацию компонентов и выбирать точки индентирования таким образом, чтобы можно было сравнивать результаты измерений. Кроме того, необходимо обеспечить максимальный диапазон изменения отклонений зонда. При выполнении этих условий полученные данные дают ценную информацию о влиянии упругих и пластических факторов на форму силовой кривой, что упрощает ее количественную интерпретацию. После получения силовой кривой желательнее провести повторную съемку морфологии индентированной участка и получить данные об изменениях на поверхности, прежде всего, о форме и размерах индента.

Дополнительные эффекты наноиндентирования (например, скопление дислокаций возле индента) также могут оказать большую пользу при анализе локальных механических свойств. Наконец, должна быть выбрана адекватная модель описания данных, с помощью которой можно извлечь модуль упругости и работу адгезии. К сожалению, в настоящее время чаще всего используются модели консервативного взаимодействия твердых тел (Герца, Sneddon, JKR, DMT), в которых не учитываются эффекты временной зависимости свойств материала (например, вязкоупругость). Контроль подобных эффектов иногда удается осуществить, проводя измерение силовых кривых с разными скоростями или отслеживая длительное время окрестность точки индентирования с целью обнаружить проявление этих эффектов.

Для иллюстрации методологии АСМ наноиндентирования мы отобрали несколько практических примеров, относящихся к различным полимерным материалам, модули упругости которых имеют значения в диапазоне 600 кПа - 3 ГПа.

Образцы представляли собой блоки с толщиной  $\sim 1$  мм; материалами этих блоков служили полистирен (polystyrene, PS), поликарбонат (polycarbonate, PC), Nylon 6, линейный низкоплотный полиэтилен (low-density polyethylene, LDPE), смесь PS и PB. Кроме того, изучались ранее упоминавшиеся пленки толщиной 4 мкм на подложке Si, состоящие из полупроводящего каучука SiLK™ [16] и полидиметилсилоксанов (polydimethylsiloxane) производства компании Dow Corning с разной степенью полимеризации межмолекулярных связей (PDMS8, PDMS60 и PDMS130) [17].

Измерения проводились с помощью кремниевого зондового датчика, имевшего упругую постоянную, равную 42,5 Н/мкм. Оценка радиуса кривизны кончика зонда по латексному стандарту [18, 19] составила около 33 нм, что близко к значению, заявленному производителем (30 нм).

Типичные кривые  $DvZ$ , полученные для резины, показаны на Рис. 8a-b. Для материалов PDMS8 и PDMS130 кривые подвода и отвода практически идентичны, что свидетельствует о полном восстановлении образцов после деформации. Кроме того, эти кривые почти не изменяются при переходе от низких нагрузок к высоким. Заметна также близость 9 силовых кривых, полученных в разных точках поверхности образца. Для проведения количественного анализа эти кривые были преобразованы в графики  $FvH$ , которые в случае мягких материалов очень похожи на кривые  $DvZ$ .

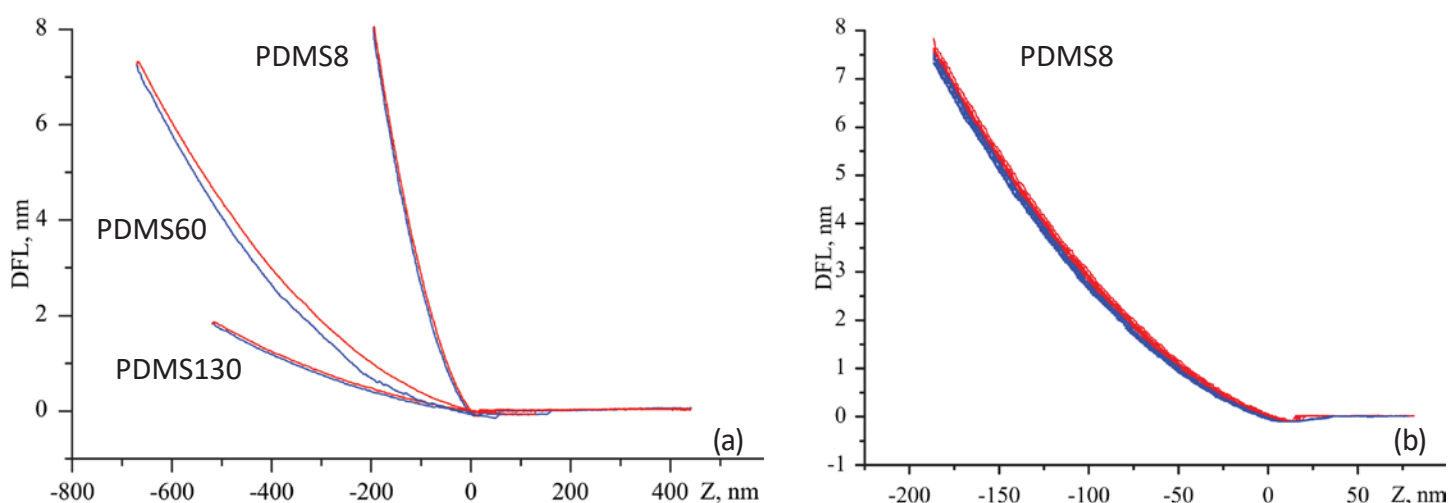


Рис. 8a-b. (a) силовые кривые  $DvZ$ , полученные для пленок PDMS8, PDMS60 и PDMS130. (b) Серия из 9 кривых  $DvZ$ , измеренных в различных точках поверхности образца PDMS8. Красный и синий цвета соответствуют кривым подвода и отвода, соответственно.

Поскольку в данном эксперименте деформация имеет консервативный характер, для анализа силовых кривых материалов PDMS8, PDMS60 и PDMS130 можно использовать упруго-адгезионную модель JKR.

Это одна из моделей, включенных в разработанную нами на платформе LabVIEW программу ана-

лиза, которая применялась для интерпретации рассматриваемых данных.

Данные по модулю упругости работе адгезии для трех образцов резины представлены в Табл. 1, в которой также приведены данные для макроскопических образцов [18].

Табл. 1. Модули упругости и работы адгезии пленок резины

Полимерный материал	Модули упругости		Работа адгезии	
	Макро	AFM	Макро	AFM
PDMS-8	13.4 МПа	13.9 МПа	49 Дж/м <sup>2</sup>	32 Дж/м <sup>2</sup>
PDMS-60	1.61 МПа	1.74 МПа	58 Дж/м <sup>2</sup>	52.2 Дж/м <sup>2</sup>
PDMS-130	0.74 МПа	0.66 МПа	47 - 58 Дж/м <sup>2</sup>	42.1 Дж/м <sup>2</sup>

Из этих результатов видно хорошее совпадение значений модуля упругости и работы адгезии по данным от макроскопических образцов и по дан-

ным АСМ наноиндентирования. Это наблюдение согласуется с ранее опубликованными результатами [17, 20].

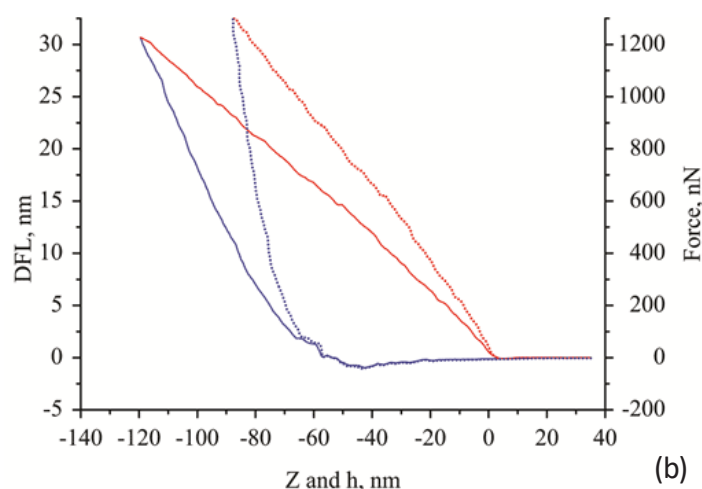
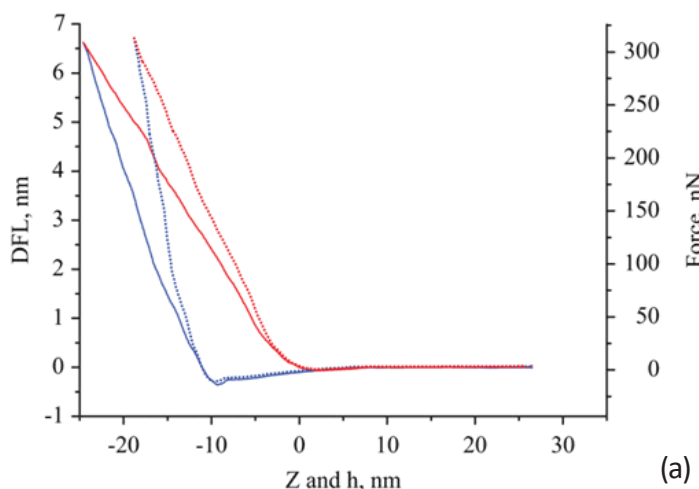


Рис. 9а-б. Кривые DFL (сплошные линии) и FvH (штриховые линии), полученные на поверхности образца PS для двух значений силы нагружения: 300 нН (а) и 1,2 мН (б). Красный и синий цвета соответствуют кривым подвода и отвода, соответственно.

В следующую группу примеров мы включили аморфные полимеры PS, PC и SiLK, которые при комнатной температуре находятся в стекловидном состоянии, а также полукристаллические LDPE и Nylon 6. Методика исследований с помощью силовых кривых (DvZ и FvH) при разных нагрузках будет проиллюстрирована для случая PS (Рис. 9а-б). В отличие от силовых кривых для резины на графиках DvZ для PS заметно расхождение кривых подвода (нагружение) и отвода (снятие нагрузки), растущее при повышении уровня нагрузки.

Это поведение указывает на влияние процессов диссипативной деформации, которое затрудняет количественное оценивание механических свойств. Одна из проблем количественного ана-

лиза - надлежащий выбор участков кривых подвода и отвода, по которым можно получить хорошие оценки. С одной стороны, начальная часть кривой подвода, по которой часто измеряют модуль упругости в макроскопических методах, в случае АСМ данных может содержать значительные искажения, обусловленные шероховатостью поверхности образца или загрязнением на ней. С другой стороны, большая нагрузка может привести к пластической деформации полимерного материала на участке, расположенном в области контакта с зондом, и поэтому оценка модуля упругости по данным, полученным при больших нагрузках, будет относиться к деформированному материалу. По этим причинам оптимальным для анализа данных АСМ наноиндентирования представляется выбор участка умеренных нагрузок.

Это предположение подтверждается результатами анализа кривых FvH для разных нагрузок, полученных от образцов PS, PC, LDPE и SiLK. В этом анализе не учитывалось влияние диссипативных эффектов на силовые кривые, интерпретация проводилась с помощью модели Герца. Значения

модуля упругости, рассчитанные по начальным участкам кривых отвода, хорошо соответствуют значениям модуля упругости по данным макроскопических экспериментов, что особенно заметно для начальных участков кривых при умеренных уровнях нагрузки (Табл. 2).

Табл. 2. Сравнение значений модуля упругости полимерных материалов, полученных макроскопическими методами и методом АСМ наноиндентирования

Полимерный материал	Модули упругости	
	Макро	Макро
LDPE	152 - 290 МПа	204 МПа
PC	1.79 - 3.24 ГПа	2.30 ГПа
PS	3.0 - 3.5 ГПа	2.99 ГПа
SiLK	2.45 ГПа	2.25 ГПа

При увеличении уровня нагрузки вклад диссипативных факторов возрастает и часто ухудшает оценки, получаемые по моделям консервативного взаимодействия твердых тел, в которых нельзя учесть влияние пластичности и вязкоупругости материалов. Тем не менее, во многих случаях можно добиться приемлемых значений модуля упругости и по кривым FvH, полученных при высоких нагрузках, если проводить анализ на основе модели Sneddon с поправкой на пластичность материала [16].

Большую помощь в экспериментах по АСМ наноиндентированию оказывает возможность визуализации точек индентирования с высоким пространственным разрешением после проведения измерений силовых кривых. На Рис. 10а-d показаны изображения поверхностей образцов PS, PC, SiLK и HDPE после проведения индентирования с помощью АСМ зонда при уровне нагрузки на образец ~3 мкН, на которых видны сетки точек индентирования.

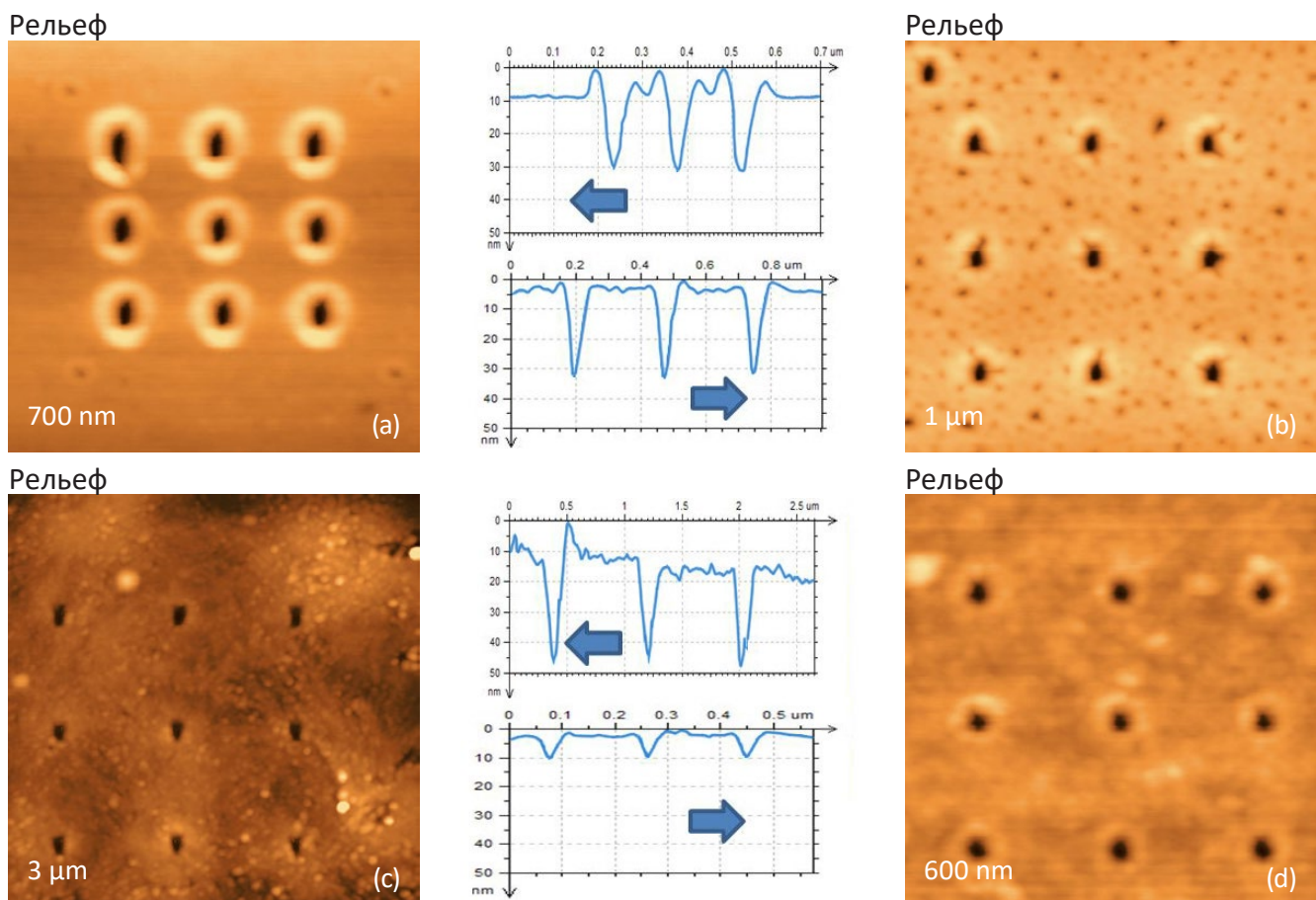


Рис. 10а-d. Изображения по высоте от стабильных индентов на поверхностях различных полимерных образцов: (а) - PS, (b) - PC, (с) - LDPE, (d) - SiLK. Сила вдавливания - 1,2 мкН, параметры зонда: упругая постоянная - 42,5 Н/мкм, радиус кривизны кончика зонда - 33 нм. Между двумерными изображениями приведены соответствующие им одномерные сечения, взятые вдоль центральных столбцов сеток индентов.

Наряду с двумерными изображениями по высоте представлены одномерные сечения, взятые вдоль линий, проходящих через центральный ряд сетки точек индентирования.

Отметим различия в характере одномерных профилей по наличию вздутий в окрестностях индентов: они видны слева от индентов на профиле от образца PS (пластичный материал) и практически отсутствуют на графике для образца LDPE. Глубина индентов имеет наибольшее значение для более мягкого LDPE и наименьшее значение для материала SiLK. Иными словами, эта диэлектрическая резина быстро восстанавливается после деформационного воздействия со стороны зонда. Это наблюдение подчеркивает необходимость учета временных эффектов при анализе механических свойств образца SiLK.

Сравнение индентов на поверхностях различных полимеров показывает, что наряду со значениями модуля упругости и работы адгезии из них можно извлечь много дополнительной информации о локальных механических свойствах материалов. Этот результат находит свое подтверждение в данных по индентированию поверхности двухкомпо-

нентной смеси PS и поли(винил ацетат)а (poly(vinyl acetate), PVAC), показанных на Рис. 11a-b и ламеллярной структуры высокоплотного полиэтилена (high-density polyethylene, HDPE), представленных на Рис. 11c-d. Сетка из 9 точек индентирования покрывает округлый домен PVAC и окружающую его матрицу PS. Несмотря на то, что при комнатной температуре оба компонента находятся в стекло-видном состоянии, а PS по значению модуля упругости немного превосходит PVAC, на изображении по фазе участки доменов PVAC выглядят более темными.

Распределение контраста на этом изображении трудно объяснить, поскольку необходимо учитывать влияние того факта, что формирование изображения такой тонкой (толщина 70 нм) пленки во многом определяется вкладом жесткой подложки. Сравнение формы индентов и поведения поперечных сечений (приведены на Рис. 10с) показывает, что материал матрицы более пластичен - инденты на участках PVAC более мелкие, что можно объяснить их более быстрым восстановлением после деформации.

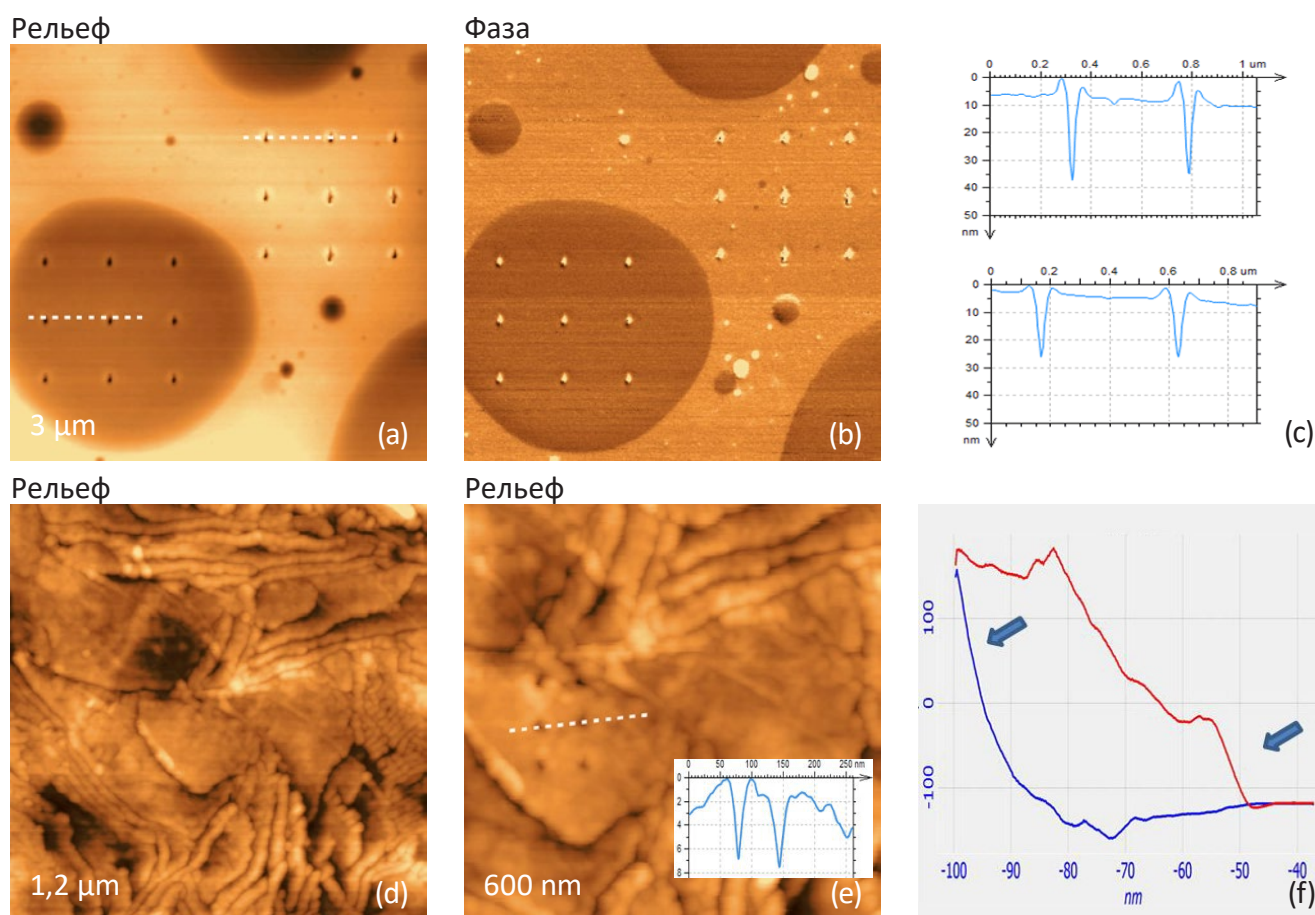


Рис. 11a-f. (a)-(c) Изображения по высоте, амплитуде и частоте поверхности образца TPV, полученные методом ЭСМ. (d)-(e) Изображения по высоте и по фазе малого участка образца. Контраст по выступам на поверхности: (a) - 0-60 нм, (d) - 0-20 нм. Контраст изображений по амплитуде, частоте и фазе - 0-12 нм, 0-18 Гц и 0-30 градусов, соответственно. Цветовая шкала на карте АКЭ (f) охватывает уровни плотности энергии (сила на единицу площади) от  $3 \times 10^4$  Дж/мкм<sup>3</sup> (фиолетовый цвет) до  $8,7 \times 10^5$  Дж/мкм<sup>3</sup> (красный цвет). Белая штриховая линия соответствует границе раздела диэлектрик-воздух.

Следующий пример относится к образцу HDPE, на поверхности которого имеются развитые ламеллярные структуры, плоскости ламелл которых ориентированы параллельно или под углом к поверхности (Рис. 11d). На участке параллельно ориентированных ламелл была сделана серия индентов, изображение которой (остаточная глубина 6-7 нм) показано на Рис. 11е.

Глубина индентов близка к значению толщины отдельной ламеллы, что указывает, вероятно, на полное продавливание ламеллы зондом. Кривые подвода и отвода, полученные в ходе индентирования ламелл, ведут себя сложным образом (Рис. 11f). В начальной части кривой подвода (указана синей стрелкой) деформация имеет упругий характер, к которому добавляется небольшая пластическая компонента по мере увеличения нагрузки.

Поведение деформации на начальном участке очень похоже на ход кривой, полученной при индентировании плоских ламелл сверхдлинного алкана С39ОН782 [21].

Кривая отвода напоминает деформационные кривые полукристаллических полимеров. Сравне-

ние оценок модуля упругости по участкам кривых подвода и отвода, указанным синими стрелками, показывает, что значение модуля упругости в начале процесса индентирования, по крайней мере, на 50% выше. Этот результат можно объяснить тем, что в параллельно ориентированных ламеллах полимерные цепи выстроены в вертикальном направлении, и поэтому модуль упругости таких ламелл выше, чем у материала со случайной ориентацией молекул полимеров. На этом примере мы видим, что АСМ предоставляет ранее недостижимые возможности по изучению механических свойств наноструктур в ограничивающих условиях. Многообразие двумерной и трехмерной морфологии полимерных материалов очень велико, и характеристика некоторых из них представляет собой весьма нетривиальную задачу.

Уже в двухкомпонентных смесях размеры и форма составляющих могут существенно варьироваться, пример чему дает изображение по фазе от образца смеси PS/PB (Рис. 12а). Как мы видели ранее (см. пояснения к Рис. 5), яркие домены на изображении по фазе следует соотнести со структурами PS, внедренными в матрицу PB.

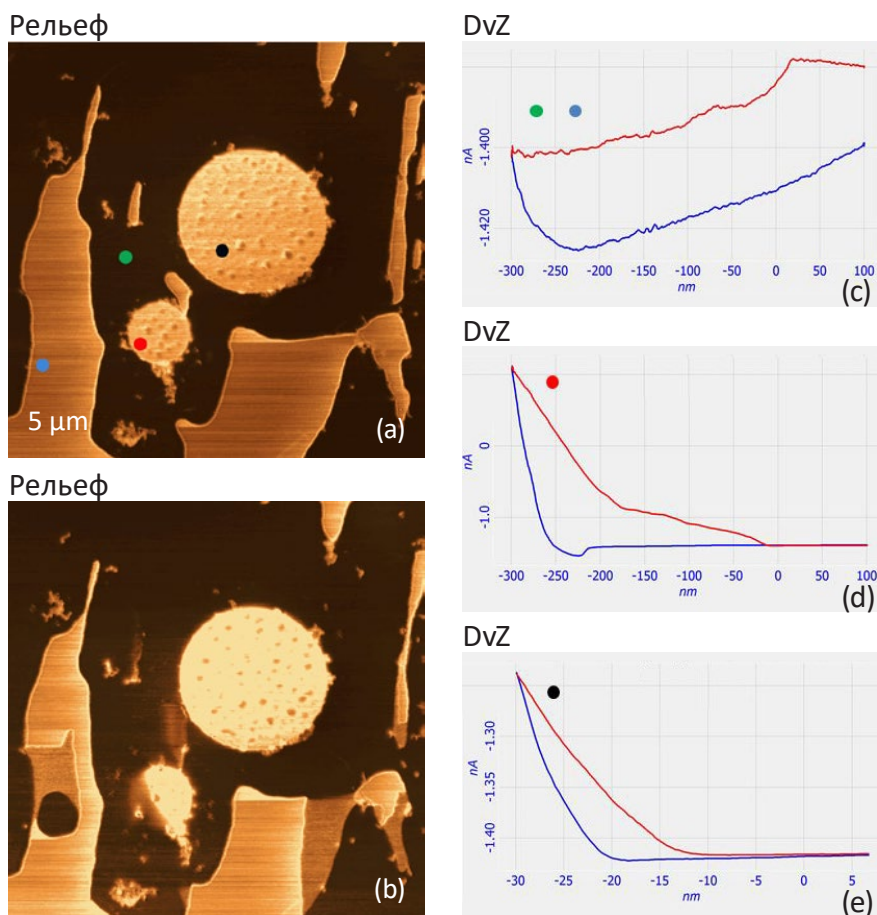


Рис. 12а-е. Изображения по фазе от поверхности пленки смеси PB/PS: (а) - до проведения индентирования в точках, указанных цветными кружками, (б) - после проведения индентирования. (с) - (е) - кривые DvZ, полученные в ходе индентирования в выбранных точках.

В нескольких точках на поверхности образца (помечены кружками разных цветов) было проведено индентирование, после чего было получено изображение образца по фазе, показанное на Рис. 12b. К нашему удивлению кривые  $DvZ$  для «синей» и «зеленой» точек, относящихся к PS и PB, соответственно, оказались одинаковы (Рис. 12с).

Кривые подвода и отвода демонстрируют наличие сильной адгезии. На изображении по фазе Рис. 12b видно, что на месте «синей» точки образовался темный кружок, что вероятно, объясняется тем, что находящийся там домен PS оказался слишком тонким и был частично разрушен зондом из-за притяжения к прилежащим массивным участкам образца. Кривые  $DvZ$  для малого и большого островков PS, имеющих округлую форму, ведут себя по-разному (Рис. 12d-e).

Кривая для малого островка (Рис. 12d) содержит излом, который может быть обусловлен частичным разрушением островка, заметном на изображении Рис. 12b. Кривая для большого островка («черная» точка) ведет себя аналогично подобным кривым для блоков PS и других аморфных полимеров. На этом примере составного материала мы видим, что адекватное описание многокомпонентных материалов может оказаться очень сложным и для него потребуются привлечение различных методов и подходов.

На современном этапе развития методов исследования наномеханических свойств с помощью АСМ наблюдается новая тенденция в анализе данных - переход от моделей чисто консервативных взаимодействий к более сложным теориям, учитывающим вязкоупругие эффекты. Как упоминалось ранее, по восстановлению образцов после индентирования можно судить о степени влияния эффектов, зависящих от времени [22-23].

Этот подход хорошо иллюстрируется примером индентирования образца, представляющего собой блок из двухкомпонентной смеси полиэтилен-

нов, имеющих различные степени октена. Компоненты смеси различаются по значениям плотности (0,92 г/см<sup>3</sup> и 0,86 г/см<sup>3</sup>) и по кристаллической структуре. На поверхности образца преобладает низкоплотная компонента, не имеющая выраженной ламеллярной морфологии.

Однако морфология приповерхностных областей может быть совершенно иной, и для ее выявления полезны методы наноиндентирования и, в частности, анализ восстановления индентов. Применение такого подхода демонстрируется данными, представленными на Рис. 13a-d, где показаны изображения образца по высоте и соответствующие одномерные профили. Первые два изображения получены спустя промежутки времени 5 и 20 минут после индентирования, произведенного на сетке из 9 точек на поверхности.

Углубления на поверхности постепенно затягиваются и становятся практически невидимы через 10 часов после съемки изображения Рис. 13b, как это следует из изображения Рис. 13с. Анализ этих изображений показывает, что кинетика восстановления зависит от положения индента в сетке: медленнее всего восстанавливается индент, расположенный в центре сетки (Рис. 13d). Временная эволюция профиля индентов имеет самоподобный характер, аналогично результатам экспериментов со стирен-бутадиеновыми сополимерами [24].

В этой же работе было показано, что экспериментальные зависимости от времени для глубины отпечатка и для коэффициента однородной ползучести совпадают. Поэтому, имея серию изображений индентов, можно построить временную зависимость пластичности полимера. Рассмотренный пример показывает, что локальные механические свойства полимеров и других материалов можно изучать с помощью разных АСМ методов, и приходится делать выбор в пользу наиболее эффективного из них.



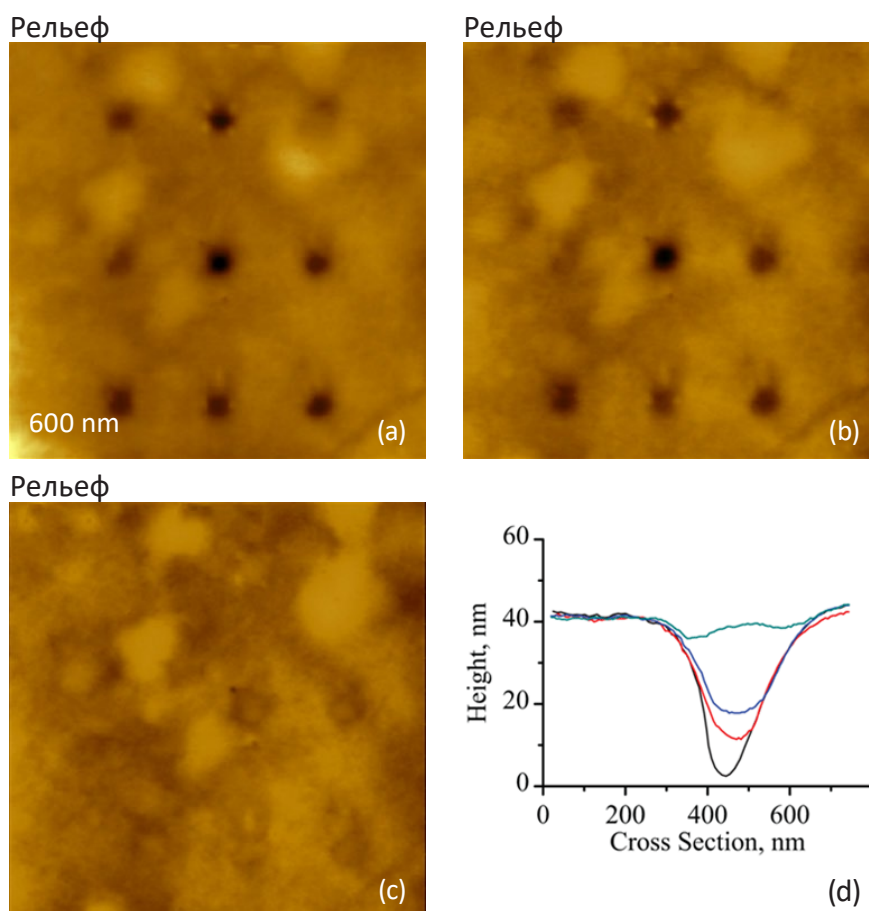


Рис. 13а-д. Изображения по высоте от участка образца двухкомпонентной смеси полиэтиленов (плотности компонентов - 0,92 г/см<sup>3</sup> и 0,86 г/см<sup>3</sup>) с нанесенными индентами. Изображение (а) получено через 5 минут после индентирования, изображение (b) - через 20 минут после получения изображения (а), изображение (с) - через 10 часов после получения изображения (b). (d) Одномерные профили сечения центрального индента, снятые спустя последовательные промежутки времени после индентирования. Черный, красный, синий и голубой цвета соответствуют интервалам 5, 25, 40 минут и 10,5 часов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многообразие механических воздействий на образец со стороны зонда, на которых основаны все методы АСМ, дает широкий выбор для реализации методических и аппаратных средств, необходимых исследователям.

При этом для адекватной интерпретации данных АСМ и их последующего использования для характеристики локальных механических свойств материалов требуется хорошее понимание эффектов взаимодействия зонда и образца.

В этой статье на ряде практических примеров исследований с помощью микроскопа НЕКСТ, в котором реализовано большинство известных подходов к изучению механических свойств, представлены различные методики измерения твердости и работы адгезии.

Показано, как можно построить карту состава многокомпонентного материала, используя контактный режим измерений, и получить изображение

образца по фазе в режиме АМ на основе различий локальных механических характеристик. Рассмотрено применение АСМ наноиндентирования в качестве методики получения данных о локальных механических свойствах, по которым можно определить значения модуля упругости и работы адгезии.

Наряду с этим, указаны ограничения этого метода, связанные с недостаточным учетом влияния диссипативных факторов в теоретических моделях взаимодействия твердых тел, используемых для анализа данных. Необходимость глубокой доработки теоретического фундамента продемонстрирована на трудностях интерпретации временных зависимостей при изучении механических свойств на ряде примеров. Создание новых теоретических моделей, адекватно учитывающих роль пластических и вязкоупругих эффектов в полимерах, существенно ускорит прогресс в области наномеханических исследований с помощью АСМ.

1. G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber "Atomic force microscope" *Phys. Rev. Lett.* 1986, 56, 930–933.
2. A. L. Weisenhorn, P. Maivald, H.-J. Butt, and P. K. Hansma "Measuring adhesion, attraction, and repulsion between surfaces in liquids with an atomic force microscope" *Phys. Rev. B.* 1992, 45, 11226-11232.
3. N. A. Burnham, and R. J. Colton "Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope" *J. Vac. Sci. Technol. A* 1989, 7, 2906–2913.
4. P. Maivald, H. J. Butt, S. A. C. Gould, C. B. Prater, B. Drake, J. A. Gurley, V. B. Elings, and P. K. Hansma, "Using force modulation to image surface elasticities with the atomic force microscope" *Nanotechnology* 2, 103-106, 1991.
5. U. Rabe, S. Amelio, M. K.-M. S. Hirsekorn, M. Kempf, M. Göken, and W. Arnold "Imaging and measurement of local mechanical material properties by atomic force acoustic microscopy" *Surf. Interface Anal.* 2002, 33, 65-70.
6. S. N. Magonov "AFM in Analysis of Polymers" *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, (R. A. Meyers, Ed.), pp. 7432-7491, John Willey & Sons Ltd, Chichester, 2000.
7. M. Bai, S. Trogisch, S. Magonov and H. Taub "Explanation and correction of false step heights in Амплитуда modulation atomic force microscopy measurements on alkane films" *Ultramicroscopy* 2008, 108, 946-952.
8. V. Kalihari, D. J. Ellison, G. Haugstad, and C. B. Frisbie "Observation of unusual homoepitaxy in ultrathin layers of pentacene films and correlation with surface electrostatic potential" *Adv. Mater.* 2009, 21, 1-7.
9. P. A. Yuya, D. C. Hurley, and J. A. Turner, "Contact Resonance Atomic Force Microscopy for Viscoelasticity" *J. Appl. Phys.* 2008, 104, 074916-22.
10. N. F. Martinez, S. Patil, J. R. Lozano, and R. Garcia "Enhanced compositional sensitivity in atomic force microscopy by the excitation of the first two flexural modes" *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 153115-7
11. S. N. Magonov, V. Elings, and V. Papkov "AFM study of thermotropic structural transitions of poly(diethylsiloxane)" *Polymer* 1997, 38, 297-307.
12. S. Belikov, and S. Magonov "Classification of Dynamic Atomic Force Microscopy Control Modes Based on Asymptotic Nonlinear Mechanics" *Proceedings American Control Society*, St. Louis, 979-985, 2009.
13. "Exploring materials with AFM-based electric modes" *NT-MDT SI Application Note*. 2012.
14. R. Proksch, and D. G. Yablon "Loss tangent imaging: Theory and simulations of repulsive-mode tapping atomic force microscopy" *Appl. Phys. Lett.* 2012, 100, 07106-07109.
15. J. E. Sader, J. W. M. Chon, and P. Mulvaney "Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers" *Rew. Sci. Instrum.* 1999, 70, 3967-3969.
16. S. Belikov, N. Erina, L. Huang, C. Su, C. Prater, S. Magonov, V. Ginzburg, B. McIntyre, H. Lakrout, and G. Meyers "Parametrization of atomic force microscopy tip shape models for quantitative nanomechanical measurements" *J. Vac. Sci. Technol. B* 2009, 27, 984-992.
17. S. Belikov et al "Theoretical modeling and implementation of elastic modulus measurement at the nanoscale using atomic force microscope" *J. of Physics: Conf. Series* 2007, 61, 1303-1307.
18. C. Odin, J.P. Aime, Z. El Kaakour, and T. Bouhacina "Tip's finite size effects on atomic force microscopy in the contact mode: simple geometrical considerations for rapid estimation of apex radius and tip angle based on the study of polystyrene latex balls" *Surf. Sci.* 1994, 317, 321-340.
19. "NEXT Scanning Probe Microscope: Visualization of Surface Nanostructures and Morphology" 2012, *NT-MDT SI Application Note* 086.
20. H. Lakrout "Quantitative AFM-Based Nanoindentation of Poly(dimethyl siloxane) Films" *Proc. Of Annual Meeting of the Adhesion Soc.*, 31st, 2008, pp.292-294.
21. S. Magonov "High-Resolution Visualization and Compositional Analysis of Polymers with Atomic Force Microscopy" *Int. Journ. Polym. Analysis and Characterization*, 2011, 16, 508-518.
22. S. N. Magonov and D. Reneker "Characterization of Polymer Surfaces with Atomic Force Microscopy" *Annul. Revs. Mat. Sci.* 1997, 175-222.
23. S. Magonov, J. Alexander, and S. Belikov "Exploring surfaces of materials with atomic force microscopy" in "Nanoscale applications for information and energy systems. Nanoscience and technology" A. Korokin and D.J. Lockwood (eds). Chapter 7, Springer, New York, 2012, in press.
24. C. Basire, and C. Fretigny "Étude locale des propriétés d'adhésion de matériaux viscoélastiques avec un microscope à force atomique" *C. R. Acad. Sci. Paris* 1997, 325, 211-220.