

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНТАКТА ЗОНДА АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА С ЖИДКОЙ ПЛЕНКОЙ

© 2014 Н. И. Ужегова, А. Л. Свистков, О. К. Гаришин

*Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН,
ул. Акад. Королёва, 1, 614013 Пермь, Россия
e-mail: uzhegova@icmm.ru*

Поступила в редакцию 29.10.2013 г.

Аннотация. Проведено теоретическое моделирование процесса внедрения зонда кантилевера атомно-силового микроскопа в жидкую нанопленку на поверхности исследуемого образца. При этом рассматривались два типа наноинденторов — со сферической и конической вершинами. Расчеты показали, что при описании возникающих при контакте капиллярных сил необходимо учитывать влияние сил тяжести, которое на наноуровне может быть весьма существенным. Теоретически установлено, что искривление границы жидкости около зонда распространяется на величину, существенно превышающую зону контакта. С помощью предлагаемого подхода удалось теоретически рассчитать значения капиллярных сил, действующих на зонд при его контакте с жидкостью.

Ключевые слова: математическое моделирование, капиллярные силы, атомно-силовая микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Основное преимущество атомно-силовой микроскопии (АСМ) перед другими методами заключается в том, что с ее помощью можно получать информацию не только о геометрии рельефа на наноуровне, но и о локальных физико-механических свойствах материала (которые могут очень существенно отличаться от макросвойств). При работе с АСМ можно выделить два основных режима: бесконтактный и контактный. Бесконтактный режим работы дает информацию о рельефе образца, в то время как контактный режим позволяет оценить силу взаимодействия зонда и образца. В контактной моде при сканировании поверхности образца в разных точках записываются кривые подвода и отвода зонда, которые затем анализируются с помощью математических моделей. Таким образом, для того чтобы правильно расшифровать полученные кривые необходимо быть уверенным, что используемые математические модели наиболее точно и полно описывают силы взаимодействия зонда и образца. В настоящее время существует много моделей, описывающих контакт зонда и образца [1—7]. Но, тем не менее, остается и множество нерешенных вопросов. В частности на характерной силовой кривой в области притяжения

зонда наблюдается резкий скачок зонда к поверхности образца. Этот скачок может достигать значения 3 нм, но межмолекулярные силы не могут служить объяснением этого явления, потому что они действуют на меньших расстояниях [8]. Возможно, объяснение резкого притяжения зонда к образцу следует искать в капиллярных явлениях.

Хорошо известно, что в обычных атмосферных условиях на поверхности исследуемого образца образуется адсорбированный слой воды, что приводит к усложнению взаимодействия зонд — образец [9—11], так как на столь малом масштабе большое значение приобретают силы поверхностного натяжения. Процессу образования адсорбированных пленок, изучению их свойств и степени влияния на силу взаимодействия с зондом посвящено большое количество экспериментальных работ и предложены модели для описания получаемых результатов. Экспериментально подтверждается зависимость силы взаимодействия от относительной влажности окружающей среды [12—15]. Авторы некоторых статей [16—17] приходят к заключению, что при низкой относительной влажности основой взаимодействия является сила Ван-дер-Ваальса, при средней относительной влажности, как только становится достаточно тол-

щины водной пленки для формирования мениска, появляется капиллярная сила, и при высокой влажности к уже обозначенным силам добавляется сила химического взаимодействия.

При контакте зонда АСМ с пленкой жидкости на поверхности образца происходит образование мениска на границе жидкости, и на зонд начинают действовать капиллярные силы. В настоящее время предложено аналитическое и численное описание формы мениска и приведена оценка возникающей силы в зависимости от формы контактирующих поверхностей и расстояния между ними [18—19]. Известны работы, посвященные уравнению движения кантилевера, с учетом капиллярных сил, сил Ван-дер-Ваальса, относительной влажности и расстояния между зондом и образцом [20—21]. Интересными являются работы, посвященные изучению времени зарождения мениска в зависимости от температуры и относительной влажности [22].

Несмотря на достигнутые успехи в моделировании явлений взаимодействия зонда АСМ с жидкостью, это описание можно существенно уточнить за счет учета ранее не рассматриваемых факторов. По нашему мнению, следует определить геометрию поверхности жидкости около зонда АСМ без использования упрощающих предположений относительно геометрии поверхности, ее кривизны, не пренебрегая силой тяжести. В результате получится более точная информация о том, на какую высоту поднимается жидкость на границе зонда, и какие при этом возникают капиллярные силы. Соответствующие расчеты производятся в данной статье.

Работа построена на решении уравнения (1), которое впервые было получено в 1975 году [23]. Однако при анализе этого уравнения авторы статьи [23] делали предположение о том, что силой тяжести можно пренебречь, соответственно выводы были сделаны на основе этого. В данной статье далее будет показано, что сила тяжести вносит существенный вклад при решении уравнения (1) на наномасштабном уровне:

$$p = -\frac{\alpha}{\sqrt{1+(u')^2}} \left(\frac{u''}{1+(u')^2} + \frac{u'}{r} \right), \quad (1)$$

где α — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела фаз, p — давление жидкости, u — перемещение точек границы жидкости вдоль оси Z , r — координата рассматриваемой точки границы жидкости в цилиндрических координатах, u' и u'' — первая и вторая частные производные по координате r .

Решим задачу внедрения кремниевого индентора в жидкость, используя уравнение (1). Рассмотрим в качестве жидкости воду при температуре 20 °С. Плотность воды $\rho = 998 \text{ кг/м}^3$, коэффициент поверхностного натяжения $\alpha = 72.8 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. Ускорение свободного падения $g = 9.8 \text{ м/с}^2$. Равновесное значение краевого угла смачивания поверхности кремния дистиллированной водой ϑ примем равным 68.1° [24]. Давление, действующее на зонд со стороны жидкости:

$$p = -\rho g u. \quad (2)$$

Используя выражения (1) и (2), получаем уравнение:

$$u'' = -\left(1+(u')^2\right) \left(\frac{-\rho g u}{\alpha} \sqrt{1+(u')^2} + \frac{u'}{r} \right),$$

которое необходимо решить, чтобы найти перемещение точек границы жидкости в осесимметричной задаче, то есть функцию u .

Сначала посмотрим, как влияет на решение уравнения (1) сила тяжести. Как уже было отмечено ранее, в статье [23] авторы нашли аналитическое решение интересующего нас уравнения, но это возможно только в случае, когда силой тяжести можно пренебречь. С одной стороны, высота подъема жидкости не превышает нескольких десятков нанометров, соответственно давление, возникающее в результате этого, должно быть пренебрежимо мало. Однако это не подтверждается расчетами. На рис. 1 представлены решения, полученные с учетом (сплошная линия) и без учета (штриховая линия) гравитационных сил. Из графиков видно, что учет сил тяжести приводит к более низкому профилю жидкости, и переход к нулевому значению в этом решении происходит плавно на расстоянии от 1 мм до 1 см, что в большей степени отвечает действительности. Таким образом, на наномасштабном уровне силы тяжести необходимо учитывать.

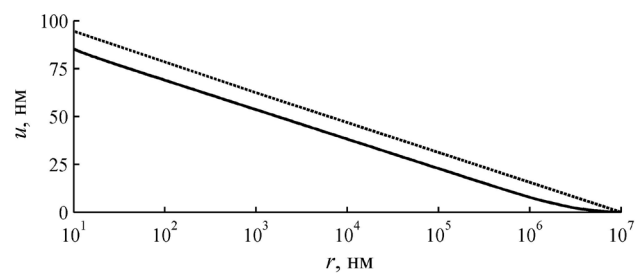


Рис. 1. Профиль жидкости около зонда, рассчитанный с учетом давления жидкости (сплошная линия) и в предположении, что гравитационной силой пренебречь (пунктирная линия)

Далее рассмотрим по порядку два типа инденторов: сферический индентор с радиусом 10 нм и конический индентор с углом полураствора 20° . При анализе получаемых решений основное внимание уделим геометрии границы жидкости около зонда на наномасштабном уровне, а также капиллярным силам, которые возникают из-за искривления границы жидкости. Общая схема образования капиллярного мениска и обозначения, используемые далее, показаны на рис. 2.

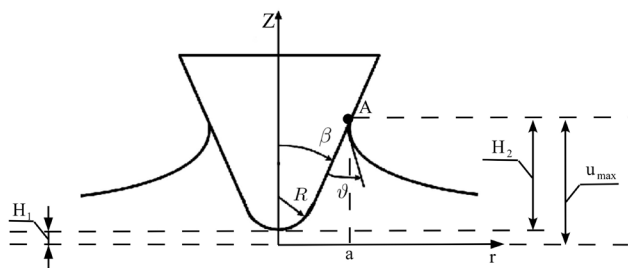


Рис. 2. Общая схема образования капиллярного мениска, R — радиус скругления зонда, φ — краевой угол смачивания, 2β — угол раскрытия зонда, A — точка касания границы жидкости и зонда при максимальном значении перемещения границы жидкости (точка на границе раздела трех фаз — жидкости, зонда и воздуха), a — координата точки A по оси r , H_1 — расстояние от кончика зонда до уровня жидкости на большом удалении от зонда, H_2 — высота кончика зонда, смоченного жидкостью, u_{max} — максимальное перемещение границы жидкости при погружении в нее зонда относительно оси Z

СФЕРИЧЕСКИЙ И КОНИЧЕСКИЙ ИНДЕНТОРЫ

Решения, полученные для конического и сферического инденторов, представлены на рис. 3 и рис. 4. Видно, что искривление границы жидкости около зонда распространяется на величину, существенно превышающую радиус зонда атомно-силового микроскопа (до 1 см), следовательно,

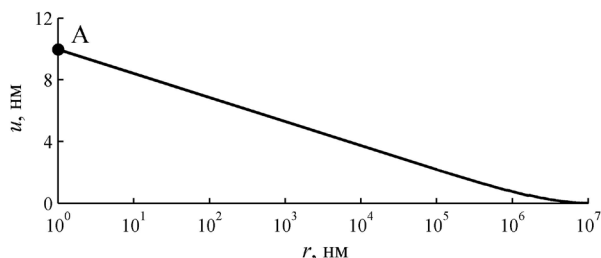


Рис. 3. Искривление границы жидкости под действием капиллярных сил при погружении конического зонда с углом раствора 40° в воду на наноуровне, точка A — точка касания жидкости и зонда

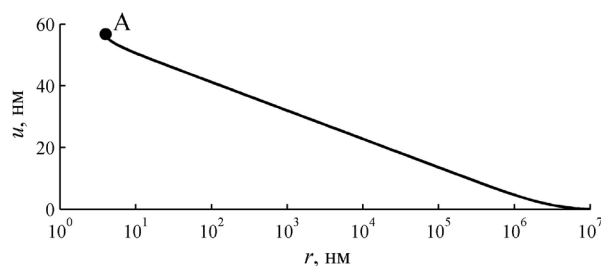


Рис. 4. Искривление границы жидкости под действием капиллярных сил при погружении сферического зонда радиусом 10 нм в воду на наноуровне, точка A — точка касания жидкости и зонда

капиллярная сила, вызванная искривлением поверхности, вносит существенный вклад во взаимодействие зонда и исследуемого образца.

Расчеты проводились следующим образом: задавали значение величины a , определяли перемещение межфазной границы и значения параметров H_1 , H_2 и u_{max} . В табл. 1 записаны характерные значения для полученных решений на наноуровне.

Стоит заметить, что при нахождении решения в случае сферического индентора, было найдено минимальное значение $a = 4$ нм (см. рис. 2), где существует решение, удовлетворяющее заданным условиям. Это означает, что при отведении зонда, жидкость тянется за ним на расстояние до 56.7 нм (табл. 1), а затем происходит разрыв контакта. При контакте конического индентора (рис. 4) было найдено минимальное значение $a = 1$. Значит при отведении зонда в этом случае, жидкость тянется за ним на величину $u_{max} = 9.9$ нм, и когда радиус кончика зонда, контактирующего с жидкостью, стремится к 1 нм, происходит отрыв зонда от жидкости.

Также было установлено, что на наномасштабном уровне отсутствуют решения, в которых вершина зонда находилась бы ниже уровня жидкости, то есть когда $H_1 < 0$. Это означает, что при контакте с жидкостью зонд должен сразу нырять в жидкость на большую глубину, превышающую размеры наномасштабного уровня.

Интересным является то, что функция, описывающая искривление границы жидкости при контакте с коническим индентором под действием капиллярных сил, может иметь точку перегиба. Это возможно в том случае, если значение краевого угла смачивания мало, то есть когда поверхность зонда является гидрофильной, например, это может быть оксид кремния [15]. На рис. 5 показано искривление границы жидкости при погружении конуса, когда краевой угол смачивания поверхности равен 1° . В табл. 1 записаны характерные значения для полученного решения.

Таблица 1. Характерные значения полученных решений в случае сферического и конического инденторов

Геометрия индентора	Краевой угол смачивания	a (нм)	H_1 (нм)	H_2 (нм)	u_{max} (нм)
конус	68.1°	1	7.2	2.7	9.9
сфера	68.1°	4	55.9	0.8	56.7
конус	1°	1	13	2.9	15.9

КАПИЛЛЯРНЫЕ СИЛЫ

Известно, что капиллярная сила имеет две составляющие:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2,$$

где \mathbf{F}_1 — сила поверхностного натяжения, которая действует на границе раздела трех фаз, и \mathbf{F}_2 — давление жидкости, которое действует по площади контакта поверхности зонда АСМ с жидкостью. Первой составляющей посвящена данная работа, она является втягивающей силой (направлена вниз) и вычисляется по формуле:

$$\mathbf{F}_1 = 2\pi r \alpha (\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_z) \mathbf{i}_z.$$

Вторую составляющую \mathbf{F}_2 , которая является выталкивающей силой (направлена вверх), можно вычислить так:

$$\mathbf{F}_2 = \rho g V_{ind} \mathbf{i}_z,$$

где V_{ind} — объем кончика зонда, находящегося в жидкости.

Оценим значения капиллярных сил для рассматриваемых инденторов. На рис. 6а и 6б показаны зависимости значений силы поверхностного натяжения F_1 и давления жидкости F_2 от параметра H_1 для конического индентора и для сферического индентора на рис. 7а и 7б соответственно. Видно, что на наноуровне значение силы поверхностного натяжения значительно больше значения давления жидкости. Этим объясняется тот факт, что в момент касания жидкости и зонда, зонд ныряет на значительную величину в жидкость. Таким образом, при работе с АСМ необходимо учитывать силу поверхностного натяжения, которая действует на границе раздела трех фаз. Интересным также представляется то, что в случае сферического зонда получается две ветви решения. Это возможно, если имеет место неустойчивость. Однако для того, чтобы

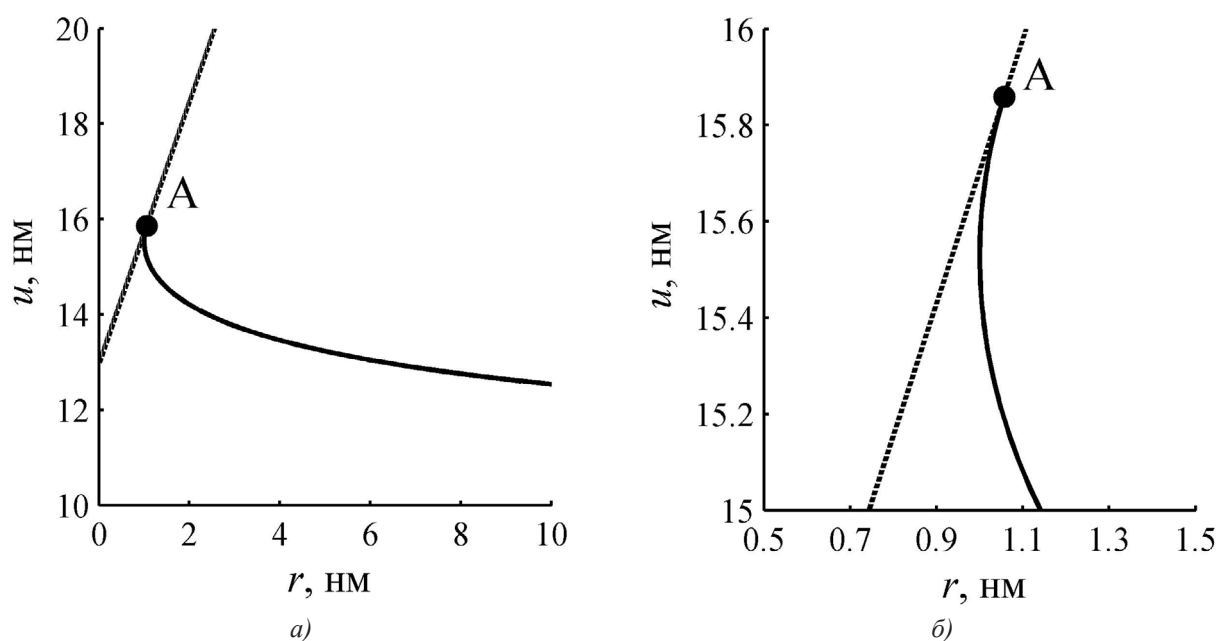


Рис. 5. Сплошная линия — искривление границы жидкости под действием капиллярных сил при погружении зонда в воду на наноуровне, пунктирная линия — зонд, точка А — точка касания жидкости и зонда: а), б) увеличенная область возле зонда

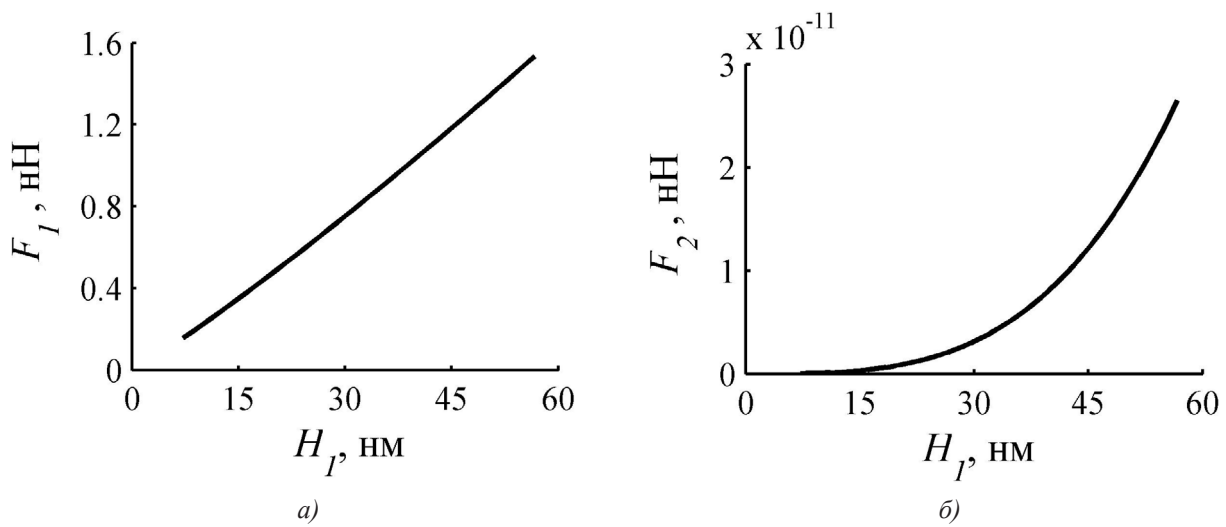


Рис. 6. Зависимость значений силы поверхностного натяжения *a)* и давления жидкости *б)* от расстояния между зондом и начальным положением поверхности жидкости для конического индентора

выяснить какая из ветвей является равновесной, необходимо дополнительное исследование, которое не входит в задачи данной статьи.

Ранее было показано, что искривление границы жидкости под действием капиллярных сил при погружении зонда в жидкость распространяется до 1 см. Таким образом, по сравнению с наноразмерами, это очень большое расстояние, и необходимо оценить вклад силы тяжести жидкости, ограниченной межфазной границей, которая поднимается к зонду, образуя мениск, F_3 . Сила эта будет направлена вниз и вычисляется она по формуле:

$$F_3 = \rho g V_{\text{лиq}} \mathbf{i}_z,$$

где $V_{\text{лиq}}$ — объем жидкости, ограниченный границей жидкости под действием капиллярных сил при по-

гружении зонда. На рис. 8*a* и 8*б* показаны зависимости значений силы тяжести жидкости F_3 от параметра H_1 для конического и сферического инденторов соответственно. Видно, что значение силы F_3 одного порядка со значением силы, действующей по линии раздела трех фаз F_1 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрены капиллярные явления, вызывающие искривление границы жидкости при погружении в нее зонда. Предложенная модель имеет в своей основе решение уравнения, определяющего зависимость между давлением и функцией, описывающей геометрию границы жидкости возле зонда. Проведены расчеты для зондов с конической и сферической вершинами щупа. Для

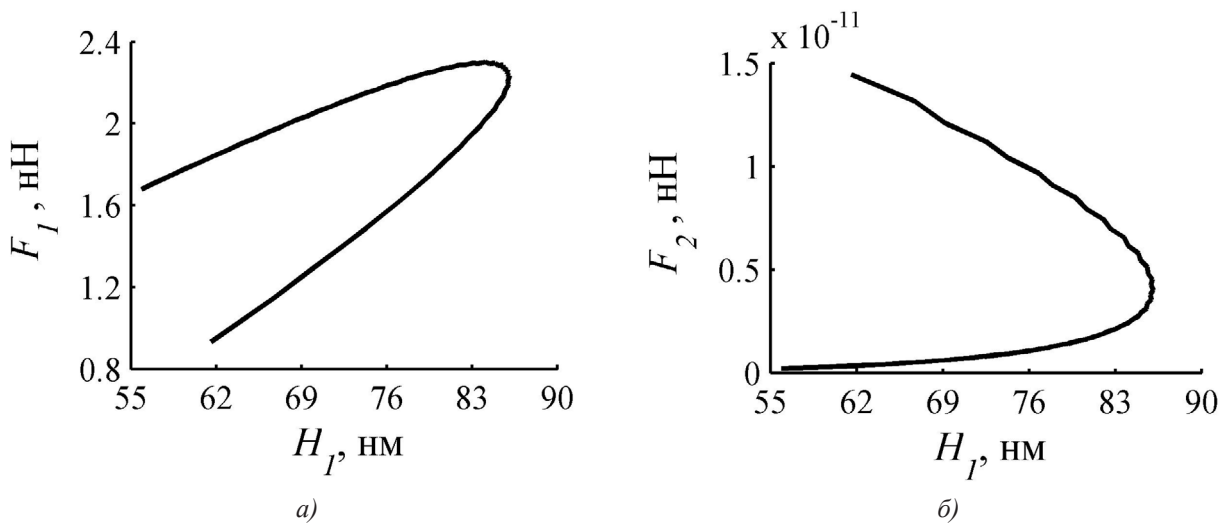


Рис. 7. Зависимость значений силы поверхностного натяжения *a)* и давления жидкости *б)* от расстояния между зондом и начальным положением поверхности жидкости для сферического индентора

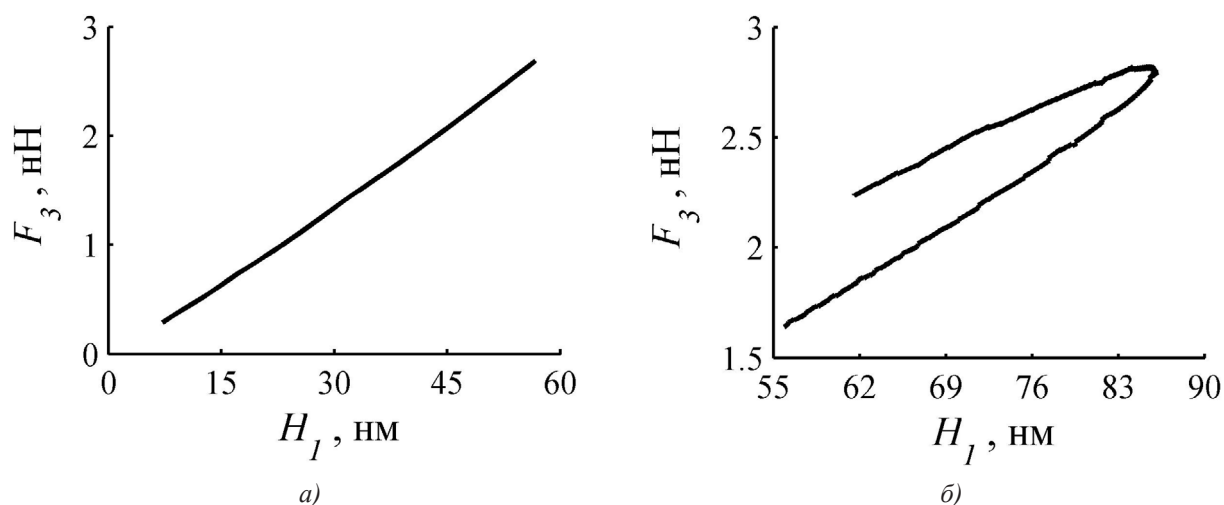


Рис. 8. Зависимость значений силы тяжести жидкости от расстояния между зондом и начальным положением поверхности жидкости для конического а) и сферического б) инденторов

обоих случаев были найдены профили жидкости вблизи контакта с зондом.

Показано, что при исследовании капиллярных явлений на наномасштабном уровне необходимо учитывать силы тяжести. Теоретическим путем установлено, что искажение поверхности распространяется на очень большие расстояния, соизмеримые с макроуровнем.

Из анализа полученных в работе решений установлено, что на наномасштабном уровне отсутствуют решения, в которых вершина зонда находится ниже уровня жидкости. Это означает, что при контакте с жидкостью зонд должен сразу «нырять» в жидкость на большую глубину, превышающую размеры наномасштабного уровня.

Рассматривая две составляющие капиллярной силы, было обнаружено, что давление жидкости, действующее на зонд, гораздо меньше, чем сила, действующая по линии раздела трех фаз.

Интересным оказался тот факт, что при контакте с жидкостью сферического индентора радиусом $R = 10$ нм, зависимость силы от расстояния между кончиком зонда и уровнем жидкости на большом удалении от зонда является неоднозначной функцией. То есть, в этом случае имеет место неустойчивость и необходимо дальнейшее исследование с привлечением в модель других сил, например, силы упругости кантилевера, силы Ван-дер-Ваальса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 11-08-96001_p_урал_a, программы РАН № 12-Т-1-1004 и Министерства образования и науки Пермского края (соглашение № С-26/627).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 510 с.
2. Johnson K. L., Kendall K., Roberts A. D. // Proc. Roy. Soc. Lond. 1971. V. 324. P. 301.
3. Derjaguin B. V., Muller V. M., Toporov Yu. P. // J. Colloid Interface Sci. 1975. V. 53. P. 314.
4. Muller V. M., Derjaguin B. V., Toporov Yu. P. // J. Colloids and Surface. 1983. V. 7. P. 251.
5. Tabor D. J. of Colloid and Interface Science. 1977. V. 58. P. 2.
6. Greenwood J. A. // J. Tribology Letters. 2007. V. 26. P. 203.
7. Feng, J.Q. // J. Colloids and surfaces. 2000. V. 172. P. 175.
8. Гарушин О. К. // Вычислительная механика сплошных сред. 2012. Т. 5. С. 61.
9. Baselt D. R., Baldeschwieler J. D. // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. P. 33.
10. Meyer E. E., Rosenberg K. J., Israelachvili J. // PNAS. 2006. V. 103. P. 15739.
11. Рехвиашвили С. Ш., Розенберг Б. А., Дремов В. В. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. № 11. С. 887.
12. Молчанов С. П. Дисс. канд. физ. — мат. наук. М., 2007. С. 59—71.
13. He M., Blum A. S., Aston D. E., Buenviaje C., Overney R. M. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 1355.
14. Paajanen M., Katainen J., Pakarinen O. H., Foster A. S., Lahtinen J. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 304. P. 518.
15. Asay D. B., Kim S. H. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 174712.
16. Binggeli M., Mate C. M. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 4. P. 415.
17. Radmacher M., Cleveland J. P., Fritz M., Hansma H. G., Hansma P. K. // Biophys. J. 1994. V. 66. P. 2159.

18. *Комков О. Ю.* // Трение и износ. 2007. Т. 28. С. 21.
19. *Crassous J., Ciccotti M., Charlaix E.* // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 3468.
20. *Hashemi N., Paul M. R., Dankowicz H., Lee M., Jhe W.* // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 063518.
21. *Zitzler L., Herminghaus S., Mugele F.* // *Phys. Rev.* 2002. V. 66. P. 155436.
22. *Szozkiewicz R., Riedo E.* // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. P. 135502.
23. *Orr F. M., Scriven L. E., Rivas A. P.* // *J. Fluid Mech.* 1975. V. 67. P. 723.
24. *Барайшук С. М., Верес О. Г., Таулыков И. С.* // Сборник докладов VII международного семинара. Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии. Минск, 2006. С. 217.

Ужегова Надежда Ивановна — аспирант, Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН; тел.: (342) 2378461, e-mail: uzhegova@icmm.ru

Свистков Александр Львович — д. ф.-м. н., заведующий лабораторией микромеханики структурно-неоднородных сред, Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН; тел.: (342) 2378461, e-mail: svistkov@icmm.ru.

Гаришин Олег Константинович — д. ф.-м. н., Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН; тел.: (342) 2378461, e-mail: gar@icmm.ru.

Uzhegova Nadezhda I. — postgraduate student, Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Division, RAS; tel.: (342) 2378461, e-mail: uzhegova@icmm.ru

Svistkov Aleksander L. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of Laboratory of Micromechanics of Media with Inhomogeneous Structure, Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Division, RAS; tel.: (342) 2378461, e-mail: svistkov@icmm.ru.

Garishin Oleg K. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Division, RAS; tel.: (342) 2378461, e-mail: gar@icmm.ru.