

УДК 532.6

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИНДЕНТОРА АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА С ЖИДКОЙ НАНОПЛЕНКОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦА

© 2013 Н.И. Ужегова, А.Л. Свистков, О.К. Гаришин

Институт механики сплошных сред УрО РАН, г. Пермь

Поступила в редакцию 25.11.2013

Проведено теоретическое моделирование процесса внедрения зонда кантилевера атомно-силового микроскопа в жидкость. Зонд имел форму конуса со скругленной вершиной радиусом 10 нм, угол раствора конуса  $40^\circ$ . Теоретически установлено, что искривление границы жидкости около зонда распространяется на величину, существенно превышающую зону контакта. Расчеты показали, что при вычислении значений капиллярных сил необходимо учитывать вес жидкости, т.е. на наноровне сила тяжести со стороны жидкости существенно сказывается на капиллярном взаимодействии. С помощью предложенного подхода удалось рассчитать значения капиллярных сил, действующих на зонд при его контакте с жидкостью в зависимости от глубины погружения зонда.

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

Локальные физические и механические свойства материала на наномасштабном уровне могут существенно отличаться от его макроскопических характеристик, так как начинают сказываться эффекты, связанные с особенностями молекулярного строения вещества, хотя сам материал еще можно считать сплошным континуумом. Основная задача нанотехнологий состоит в правильном и эффективном использовании этих эффектов, поэтому изучение процессов и явлений на наноструктурном уровне является одной из приоритетных фундаментальных задач современного материаловедения. Создание новых наноструктурированных материалов невозможно без серьезных исследований внутренних механизмов, действующих на надмолекулярном уровне.

Атомно-силовые микроскопы (АСМ) являются одним из наиболее перспективных инструментов исследования материалов на наномасштабном уровне. Основное отличие и достоинство атомно-силовой микроскопии по сравнению с другими методами состоит в том, что с ее помощью можно получать информацию не только о топологии внутреннего строения материала, но и о его локальных физических свойствах [1]. Работа современного атомно-силового

микроскопа возможна в одном из трех основных режимов: бесконтактном, контактном и полуконтактном [2]. Бесконтактная атомно-силовая микроскопия основана на использовании вибрационной методики и применяется только для измерения топографии поверхности. В контактном режиме острие зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания со стороны образца уравниваются силой упругости кантилевера. В полуконтактном режиме острие зонда АСМ совершает колебания по заданному закону и слегка стучит по поверхности образца. Последние два режима представляют наибольший интерес, так как они позволяют получать данные не только о рельефе поверхности, но и об ее механических свойствах.

Основным элементом АСМ является кантилевер в виде консольной стальной балки с кремниевым щупом на свободном конце. Как правило, этот щуп (зонд) имеет форму конуса со скругленной вершиной. Длина балки составляет около 100-200 мкм, высота конуса 1-3 мкм. Радиус вершины зонда у современных кантилеверов варьируется от 1 до 50 нанометров. В процессе работы зонд АСМ сканирует выбранную поверхность образца. Получаемые при этом экспериментальные данные представляют собой зависимости между координатами точек сканирования, силой реакции, действующей на зонд, глубиной проникновения вершины зонда в исследуемый материал и вертикальным смещением точки крепления консоли зонда. Эти результаты

*Ужегова Надежда Ивановна, инженер-исследователь. E-mail: uzhegova@icmm.ru*

*Свистков Александр Львович, доктор физико-математический наук, заведующий лабораторией микро-механики структурно-неоднородных сред. E-mail: svistkov@icmm.ru*

*Гаришин Олег Константинович, доктор физико-математический наук. E-mail: gar@icmm.ru*

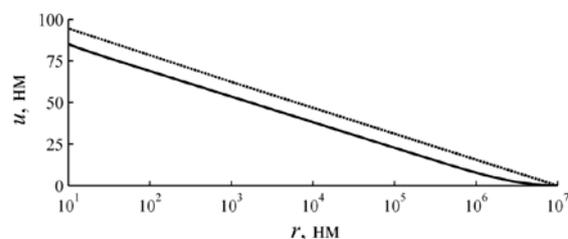
сами по себе малоинформативны, поэтому требуется их дальнейшая теоретическая расшифровка с привлечением различных физических и механических моделей. В таких моделях могут учитываться не только механические силы, но и ряд других факторов, влияние которых на наноразмерном уровне может быть очень существенным. Это межмолекулярное взаимодействие Ван-дер-Ваальса, силы поверхностного натяжения, связанные с искривлением поверхности материала в зоне контакта, капиллярные силы [3-9]. В данной статье авторами рассматривается влияние капиллярных сил на зонд АСМ.

В обычных атмосферных условиях на поверхности исследуемого образца образуется адсорбированный слой жидкости, что приводит к усложнению взаимодействия зонд – образец [10-12], потому что на наномасштабном уровне 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 [13-17] и предложены модели для описания получаемых результатов. 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]. 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.

**Постановка задачи и ее решение.** Для описания зависимости между межфазной границей жидкости и давлением жидкости авторы использовали следующее уравнение:

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

где  $\alpha$  – коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела фаз,  $p$  – давление жидкости,  $u$  – перемещение точек границы жидкости вдоль вертикальной оси  $z$ ,  $r$  – координата рассматриваемой точки границы жидкости в цилиндрических координатах,  $u'$  и  $u''$  – первая и вторая производные по координате  $r$ . Это уравнение аналогично записи уравнения Юнга-Лапласа для случая осесимметричного мениска при контакте сферы и плоскости, предложенного в статье [22]. Orr et.al провели оценку формы менисков и значений их кривизн, предполагая, что число Бонда очень мало и эффектом гравитации можно пренебречь. В такой постановке уравнение (1) имеет аналитическое решение. Также авторы провели оценку влияния гравитационных сил на капиллярный эффект, решив это уравнение численно, и сделали вывод, что ими можно пренебречь ввиду малости. Эти результаты были получены для макромасштабных размеров зонда – миллиметры и более (публикация 1975 г.), когда еще не исследовались эффекты наномасштабного уровня, поэтому вклад силы тяжести был недооценен. Наши расчеты показали, что когда речь идет о нанометрах, то силой тяжести пренебрегать нельзя. На рис. 1 представлены решения, полученные с учетом (сплошная линия) и без учета гравитационных сил (штриховая линия). Видно, что учет сил тяжести приводит к более низкому профилю жидкости и переход к невозмущенной жидкости происходит плавно на расстоянии от 1 мм до 1 см, что больше соответствует действительности. Значит, 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 можно пренебречь (пунктирная линия)

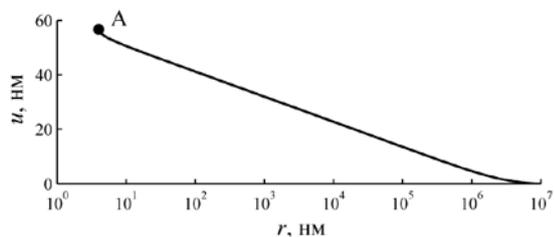
Найдем капиллярную силу, действующую на зонд АСМ, используя уравнение (1), с учетом гравитационной составляющей. Рассмотрим внедрение кремниевого конического зонда с углом раскрытия конуса  $40^\circ$  и радиусом скругления вершины  $R=10$  нм в жидкость. Считаем, что на поверхности образца находится дистиллированная вода при температуре окружающей среды  $20^\circ\text{C}$ . В этом случае плотность воды  $\rho=998$  кг/м<sup>3</sup>, коэффициент поверхностного натяжения  $\alpha=72,8 \cdot 10^{-3}$  Н/м. Ускорение свободного падения  $g=9,8$  м/с<sup>2</sup>. Равновесное значение краевого угла смачивания поверхности кремния дистиллированной водой  $\theta$  примем равным  $68,1^\circ$  [23-24]. Давление, действующее на зонд со стороны жидкости

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

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

$$u'' = -\left(1 + (u')^2\right) \left( \frac{-\rho g u}{\alpha} \sqrt{1 + (u')^2} + \frac{u'}{r} \right) \quad (3)$$

которое необходимо решить, чтобы найти перемещение точек границы жидкости в осесимметричной задаче внедрения зонда в воду, то есть функцию  $u$ . Уравнение (3) решали методом Рунге-Кутты четвертого порядка. В результате была определена геометрия границы межфазной жидкости возле зонда. Она показана на рис. 2. Видно, что искривление границы жидкости около зонда распространяется на величину, существенно превышающую радиус зонда АСМ (до 1 см), т.е. капиллярная сила, вызванная искривлением поверхности, вносит существенный вклад во взаимодействие зонда и исследуемого образца.



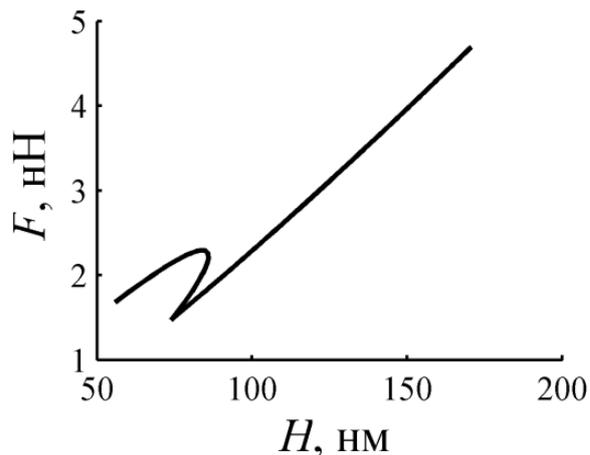
**Рис. 2.** Профиль жидкости около зонда, рассчитанный с учетом давления жидкости (сплошная линия) и в предположении, что гравитационной силой можно пренебречь (пунктирная линия)

Найдем силу поверхностного натяжения  $F$ , которая действует на границе раздела трех фаз.

Сила эта является втягивающей (направлена вниз) и значение ее вычисляется по формуле:

$$F = 2\pi r \alpha \cos(\phi) \quad (4)$$

где  $\phi$  – угол между направлением силы  $F$  и вертикальной осью  $z$ . На рис. 3 показана зависимость силы поверхностного натяжения от величины  $H$ , где  $H$  – расстояние между кончиком зонда и уровнем невозмущенной поверхности жидкости.



**Рис. 3.** Профиль жидкости около зонда, рассчитанный с учетом давления жидкости (сплошная линия) и в предположении, что гравитационной силой можно пренебречь (пунктирная линия)

Видно, что разным значениям параметра  $H$  соответствует одно значение силы  $F$ . Это происходит в начале участка рассматриваемой кривой и соответствует случаю, когда точка  $A$  (точка касания мениска жидкости и зонда) лежит на сферической части зонда. Получается, что данный участок зависимости является неустойчивым. В рамках данной постановки задачи невозможно оценить, какая из ветвей является устойчивой. Авторы предполагают, что неустойчивость объясняется тем, что в момент касания зонда и жидкости, зонд должен сразу нырять на большую величину порядка микрон. В данном случае необходимо рассмотреть более точную постановку задачи и ввести в рассмотрение и другие силы, например, силу Ван-дер-Ваальса, силу упругости кантилевера.

**Выводы:** рассмотрена осесимметричная задача погружения конического зонда со скруглением в жидкость. Получен профиль мениска на наномасштабном уровне с учетом действия силы тяжести. Установлено, что на наномасштабном уровне нельзя пренебрегать силой тяжести. Показано, что искажение поверхности

жидкости распространяется на большое расстояние. Вертикальный подъем жидкости на десятки нанометров вызывает искривление профиля мениска на расстоянии до одного сантиметра. Это особенность наномасштабного уровня. Рассмотрено действие капиллярных сил на зонд АСМ при контакте с жидкостью. Показано, что на наномасштабном уровне сила поверхностного натяжения составляет порядка нескольких наньютонов. При нахождении зависимости силы поверхностного натяжения от расстояния между кончиком зонда и невозмущенной поверхностью, была выявлена область неустойчивости при переходе со сферической части зонда на коническую.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 11-08-96001 *p\_ural\_a*, грант № 14-01-96002 *p\_ural\_a*, программы РАН № 12-Т-1-1004 и Министерства образования и науки Пермского края (соглашение № С-26/627).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Butt, H. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications / H. Butt, B. Capella, M. Kappl // Surface science reports. 2005. Vol. 59. P. 1-152.
2. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учеб. пос. для студентов старших курсов высших учебных заведений / Ин-т физики микроструктур РАН, 2004. 110 с.
3. Джонсон, К. Механика контактного взаимодействия. – М.: Мир, 1989. 510 с.
4. Johnson, K.L. Surface energy and contact of elastic solids / K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts // Proc. Roy. Soc. Lond. 1971. Vol. 324. P. 301-313.
5. Derjaguin, B.V. Effect of contact deformations on the adhesion of particles / B.V. Derjaguin, V.M. Muller, Yu.P. Toporov // J. Colloid Interface Sci. 1975. Vol. 53. P. 314-325.
6. Muller, V.M. On two methods of calculation of the force of sticking of an elastic sphere to a rigid plane / V.M. Muller, B.V. Derjaguin, Yu.P. Toporov // J. Colloids and Surface. 1983. Vol. 7. P. 251-259.
7. Tabor, D. Surface forces and surface interactions // Journal of Colloid and Interface Science. 1977. Vol. 58. P. 2-13.
8. Greenwood, J.A. On the DMT theory // J. Tribology Letters. 2007. Vol. 26. P. 203-211.
9. Гаришин, О.К. Моделирование контактного режима работы атомно-силового микроскопа с учетом немеханических сил взаимодействия с поверхностью образца // Вычислительная механика сплошных сред. 2012. Т. 5. С. 61-69.
10. Baselt, D.R. Imaging spectroscopy with the atomic force microscope / D.R. Baselt, J.D. Baldeschwieler // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. P. 33-38.
11. Meyer, E.E. Recent progress in understanding hydrophobic interactions/ E.E. Meyer, K.J. Rosenberg, J. Israelachvili // PNAS. 2006. Vol. 103. P. 15739-15746.
12. Рехвиашвили, С.Ш. Влияние размерной зависимости поверхности натяжения жидкой пленки на капиллярную силу в атомно-силовом микроскопе / С.Ш. Рехвиашвили, Б.А. Розенберг, В.В. Дремов // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88, № 11. С. 887-891.
13. Молчанов, С.П. Многопараметрическая методика атомно-силовой микроскопии в физико-химических исследованиях микро- и нанообъектов: дис. на соиск. учен. степ. канд. физ.-мат. наук, 2007. С. 59-71.
14. He, M. Critical phenomena of water bridges in nanoasperity contacts / M. He, A.S. Blum, D.E. Aston et al. // Journal of chemical physics. 2001. Vol. 114. P. 1355-1360.
15. Paajanen, M. Experimental humidity dependency of small particle adhesion on silica and titania / M. Paajanen, J. Katainen, O.H. Pakarinen et al. // Journal of colloid and interface science. 2006. Vol. 304. P. 518-523.
16. Asay, D.B. Effects of adsorbed water layer structure on adhesion force of silicon oxide nanoasperity contact in humid ambient / D.B. Asay, S.H. Kim // The Journal of chemical physics. 2006. Vol. 124. P. 174712-1 – 174712-5.
17. Binnigeli, M. Influence of capillary condensation of water on nanotribology studied by force microscopy / M. Binnigeli, C.M. Mate // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 65, № 4. P. 415-417.
18. Комков, О.Ю. Влияние жидкостного мениска на величину поверхностных сил // Трение и износ. 2007. Т. 28. С. 21-31.
19. Crassous, J. Capillary force between wetted nanometric contacts and its application to atomic force microscopy / J. Crassous, M. Ciccotti, E. Charlaix // Langmuir. 2011. Vol. 27. P. 3468-3473.
20. Hashemi, N. The dissipated power in atomic force microscopy due to interactions with a capillary fluid layer / N. Hashemi, M.R. Paul, H. Dankowicz et al. // Journal of applied physics. 2008. Vol. 104. P. 063518-1 – 063518-5.
21. Zitzler, L. Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy / L. Zitzler, S. Herminghaus, F. Mugele // Physical review. 2002. Vol. B 66. P. 155436-1 – 155436-8.
22. Orr, F.M. Pendular rings between solids: meniscus properties and capillary force / F.M. Orr, L.E. Scriven, A.P. Rivas // J. Fluid Mechanics. 1975. Vol. 67. P. 723-742.
23. Барайшук С.М. Топография и свойства поверхности изделий, модифицированных ионно-ассистированным осаждением покрытий / С.М. Барайшук, О.Г. Верес, И.С. Ташлыков // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии VII Международного семинара. Сборник докладов. – Минск, 2006. С. 217-221.
24. Орлов, А.М. Влияние электрического поля на дислокационную структуру кремния при индентировании в воде / А.М. Орлов, А.А. Соловьев, И.О. Явтушенко, А.А. Скворцов // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. С. 48-51.

# THEORETICAL MODELING OF ATOMIC FORCE MICROSCOPE INDENTER INTERACTION WITH A LIQUID NANOFILM ON THE SURFACE OF A SAMPLE

© 2013 N.I. Uzhegova, A.L. Svistkov, O.K. Garishin

Institute of Continuous Media Mechanics, UrB RAS, Perm

A theoretical modeling of atomic force microscope probe indentation into the liquid film on the surface of a sample is carried out. A conic probe with the opening angle  $40^\circ$  and bending radius 10 nm is examined. It is established theoretically that the boundary curvature of the liquid around the probe extends to a great distance from the contact area. Calculations show that the gravity of the liquid must be taken into account in description of appearing contact capillary. At nano level the gravity of liquid is significantly affected on capillary effects. Dependences of capillary forces acting on the probe when in contact with the liquid, on the depth of probe immersion were calculated using the proposed approach.

**Key words:** *mathematical modeling, capillary forces, atomic force microscopy*

---

*Nadezhda Ezhegova, Engineer-researcher. E-mail:  
uzhegova@icmm.ru*

*Alexander Svistkov, Doctor of Physics and Mathematics,  
Head of the Laboratory of Structural Nonuniform Mediums  
Micromechanics. E-mail: svistkov@icmm.ru*

*Oleg Garishin, Doctor of Physics and Mathematics. E-mail:  
gar@icmm.ru*