

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДА АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА С ПОЛИМЕРНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ С УЧЕТОМ СИЛ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

О. К. Гаришин

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

gar@icmm.ru

PACS 46.25.Cc, 07.79.Lh

В работе представлены результаты компьютерного моделирования контактного режима работы зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) при взаимодействии с поверхностью нелинейно-упругого полимерного материала. В процессе моделирования учитывались не только силы механической реакции на вдавливание зонда в полимер, но и такие существенные для наноуровня факторы как силы поверхностного натяжения, связанные с искривлением поверхности образца, и межмолекулярное взаимодействие ван-дер-Ваальса. Для определения силы нелинейно-упругой реакции численно решена соответствующая контактная краевая задача. Проведено сравнение полученных для нелинейного случая результатов с классическим решением задачи Герца для линейно упругой среды. Для межмолекулярных и поверхностных сил построены аналитические зависимости, связывающие силу взаимодействия с геометрией зонда и расстоянием между его вершиной и поверхностью образца.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, полимеры с нелинейно-упругими свойствами, силы Ван-дер-Ваальса, силы поверхностного натяжения.

1. Введение

Ключевое преимущество атомно-силовой микроскопии перед другими экспериментальными методами изучения внутреннего строения материалов состоит в том, что она позволяет исследовать не только морфологию структуры, но и ее механические свойства на сверхмалых масштабах измерения [1–6]. Это тот случай, когда среду еще можно считать континуумом, но уже надо учитывать эффекты, связанные с молекулярными особенностями строения вещества. Научившись эффективно управлять процессами и явлениями на этом уровне можно целенаправленно создавать новые наноструктурированные материалы с улучшенными потребительскими качествами. В этом, собственно, и состоит основополагающая задача нанотехнологий в материаловедении.

На сегодняшний день АСМ успешно используют при измерении упругого модуля [7, 8], параметров упрочнения [9], ползучести [10] и т.д. на уровне наноструктуры. С ее помощью можно непосредственно наблюдать такие микропроцессы как появление дислокаций, возникновение сдвиговой неустойчивости, фазовые переходы и многие другие явления, недоступные для ранее известных технологий [11].

Работа современного атомно-силового микроскопа возможна в одном из трех основных режимов: бесконтактном, контактном и полуконтактном. 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 консоли (кантилевера). В полуконтактном режиме (прерывисто-контактная атомно-силовая микроскопия) острие зонда АСМ совершает колебания по заданному закону и слегка стучит по поверхности образца. Последние два режима представляют наибольший интерес для материаловедов, так как именно они позволяют получать данные не только о рельефе поверхности, но и об ее механических свойствах.

Особенно хорошие перспективы открываются для исследования относительно «мягких» (по сравнению с зондом АСМ) материалов. Речь идет о применении АСМ в медицине, биологии, материаловедении полимеров. В этом случае зонд АСМ может глубоко внедряться в исследуемый материал, что позволяет получать более полную информацию о механических свойствах образца (упругость, вязкость, пластичность, повреждаемость и т.д.).

Одна из самых важных проблем, стоящих на этом пути, заключается в том, что получаемые с помощью АСМ требуют дальнейшей теоретической расшифровки с привлечением различных физических и механических моделей. Построение таких моделей является фундаментальной задачей, решение которой, несмотря на многочисленные научные публикации последних лет, не теряет своей актуальности. Существуют два основных подхода к ее решению.

Во-первых, это «атомарные» модели, когда исследуемый материал представляется в виде молекулярной решетки, которая деформируется под воздействием индентора [12, 13]. К недостаткам таких моделей можно отнести большие объемы требуемых вычислений, а также значительные трудности с моделированием поведения сложных сред (упругоупругих, вязкоупругих и т.д.).

Второй подход (с теми или иными ограничениями и допущениями) использует гипотезу континуума, что позволяет решать задачу классическими методами механики сплошных сред [14–17]. Опыт показывает, что на масштабах порядка до 10 нм и выше средю еще можно считать сплошным континуумом, и такое допущение является обоснованным.

В данной работе приводятся результаты теоретического моделирования контактного взаимодействия зонда АСМ и полимерной поверхности, основанного на континуальном представлении об исследуемой среде. Полимерный образец считался нелинейно-упругим конечно деформируемым материалом, зонд — абсолютно жестким телом. При этом рассматривались не только силы механической реакции на вдавливание зонда в полимер, но и такие факторы как силы поверхностного натяжения, связанные с искривлением поверхности образца, и межмолекулярное взаимодействие ван-дер-Ваальса. На наноуровне их влияние на общую картину взаимодействия может быть очень существенным.

2. Моделирование механического взаимодействия между зондом АСМ и образцом

Для того чтобы определить механическую реакцию на вдавливание зонда АСМ в полимерную поверхность была решена соответствующая контактная задача. Решение искали численно в нелинейно-упругой осесимметричной постановке. Считали, что зонд

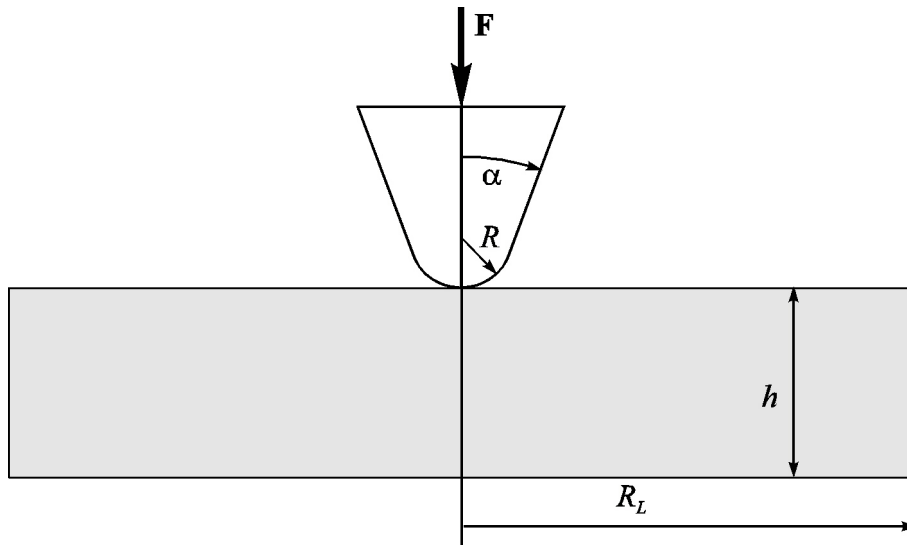


Рис. 1. Расчетная конечно-элементная схема осесимметричной задачи о внедрении зонда атомно-силового микроскопа в полимерный образец

(обычно это кремниевый кристалл) является абсолютно жестким телом, а механическое поведение полимера можно описать с помощью упругого потенциала Неогука

$$w = C_T(\text{tr}\mathbf{B} - 3), \quad (1)$$

где C_T — упругая константа Трелоара, равная половине начального модуля сдвига, \mathbf{B} — левый тензор Коши—Грина в полярном разложении деформационного градиента среды.

Зонд моделировали в виде конуса со скругленной вершиной радиуса R . Угол α между осью конуса и образующей брали равным 20° (как наиболее типичный для «мягких» кантилеверов). Модельные образцы представляли в виде круглых «таблеток» радиуса R_L и толщиной h .

На границе соприкосновения зонда и образца выполнялось условие полного прилипания после возникновения контакта. Нижняя граница образца находилась в полном контакте (без отрывов и проскальзывания) с абсолютно жесткой плоскостью. Сверху на индентор действовала сосредоточенная сила \mathbf{F} . Задачу решали методом конечных элементов. Расчетная схема приведена на рис. 1.

В результате были получены зависимости между упругой силой реакции F_{el} , глубиной вдавливания индентора в образец u , жесткостью образца C_T , толщиной h , а также радиусом конца зонда R . Для удобства дальнейших расчетов они были аппроксимированы в виде аналитической функции [18]. В случае, когда h намного превышала R (когда влияние жесткой подложки несущественно), эта зависимость имела вид

$$\frac{F_{el}}{C_T R^2} = 8,6 \left(\frac{u}{R}\right)^{1,3}. \quad (2)$$

На рис. 2 представлены зависимости силы реакции F_{el} , действующей на зонд от глубины его проникновения в образец, рассчитанные по формуле Герца (линейно упругий материал) [19] и численно (Нео-Гук). Для несжимаемой среды формула Герца, когда одна из сфер имеет бесконечно большой радиус (контакт с плоским полупространством), а вторая абсолютно жесткая радиуса R , записывается в виде (G — модуль сдвига)

$$F_{\text{Hertz}} = \frac{16GR^{1/2}}{3}u^{3/2}. \quad (3)$$

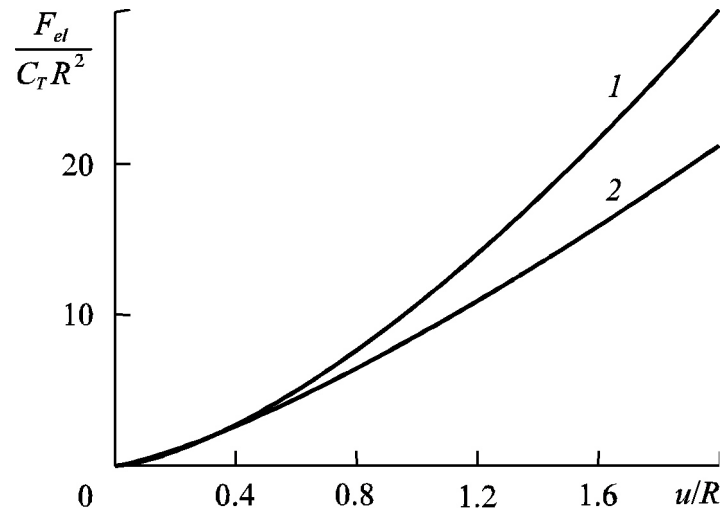


Рис. 2. Зависимости силы реакции F_{el} , действующей на зонд от глубины его проникновения в материал u для бесконечно большого слоя h . 1 — формула Герца, 2 — численное нелинейно-упругое решение (Нео-Гук)

Из графиков видно, что расхождение формулы (3) с нелинейно-упругим решением начинается при $u/R > 0,4$ (причем нелинейно-упругое решение дает более высокие значения силы). При меньших значениях ее вполне можно использовать.

3. Силы поверхностного натяжения на наноуровне

Силы поверхностного натяжения существуют на границах всех газообразных, жидких и твердых тел. Но если для случая границы типа «жидкость — газ», «жидкость — твердое тело» проявление этих сил может быть существенным и на макроуровне, то для твердых тел они, как правило, настолько малы, что в подавляющем большинстве случаев ими пренебрегают. Однако, при переходе на наноуровень влияние сил поверхностного натяжения начинает играть существенную роль, например, при взаимодействии между зондом АСМ и исследуемым образцом. Эти силы зависят от кривизны поверхности, возникающей при вдавливании в нее индентора. В соответствии с формулой Лапласа дополнительное поверхностное давление, действующее на элементарный участок площади, которую можно представить как часть эллипсоида, определяется по формуле

$$\Delta p = \frac{\sigma}{\rho_1} + \frac{\sigma}{\rho_2}, \quad (4)$$

где ρ_1 и ρ_2 — радиусы кривизны двух взаимно перпендикулярных нормальных сечений к поверхности в данной точке, σ — коэффициент поверхностного натяжения. Для плоской поверхности ρ_i равно бесконечности, т.е. поверхностное давление отсутствует.

Считая, что зонд состоит усеченного конуса с шаровым сегментом на вершине, силу поверхностного натяжения F_s , обусловленную вдавливанием зонда в образец, можно рассчитать аналитически, проинтегрировав формулу (4) по поверхности контакта. Аналитическое выражение для зависимости F_s от глубины вдавливания u имеет вид

$$F_s = 2\pi\sigma \begin{cases} R \left(\frac{2u}{R} - \frac{u^2}{R^2} \right), & u < h, \\ R \left(\frac{2h}{R} - \frac{h^2}{R^2} \right) + \frac{A_\alpha}{B_\alpha^2} (u - h) \sin \alpha \operatorname{tg} \alpha, & u \geq h, \end{cases} \quad (5)$$

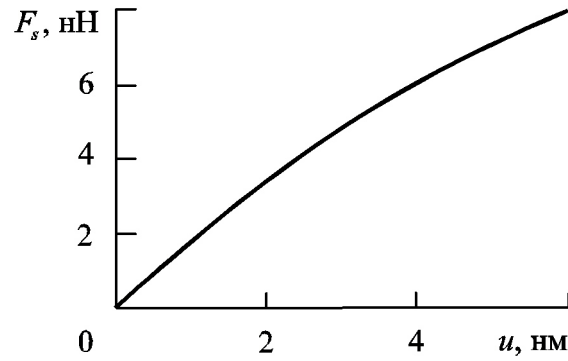


Рис. 3. Зависимости поверхностной силы F_S от глубины его проникновения в материал u

где

$$h = R(1 - \sin \alpha), \quad A_\alpha = \frac{\operatorname{tg} 2\alpha}{2 \cos \alpha}, \quad B_\alpha = \sqrt{\frac{2 \operatorname{tg} \alpha}{\cos \alpha} A_\alpha (1 + A_\alpha \sin \alpha) - \frac{A_\alpha^2}{\cos^2 \alpha}}.$$

На рис. 3 показана зависимость F_S от u при внедрении зонда АСМ в высокоэластичный неогуковый материал с модулем сдвига $G = 1.0$ МПа. Для зонда были взяты следующие характеристики: радиус вершины $R = 10$ нм, половинный угол раскрытия конуса $\alpha = 20^\circ$. По сравнению с образцом зонд считали абсолютно жестким телом. Коэффициент поверхностного натяжения $\sigma = 0.15$ Н/м (как для хорошо смачиваемых сортов резин) [19].

4. Силы межмолекулярного взаимодействия

Для расчета сил Ван-дер-Ваальса между зондом и образцом использовали потенциал Леннарда—Джонса. Для случая взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга он имеет вид [20]

$$U(r) = U_0 \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\}, \quad (6)$$

где r_0 — равновесное расстояние между атомами (разделяет притяжение и отталкивание), U_0 — значение энергии в минимуме (глубина потенциальной ямы).

Общую энергию Ван-дер-Ваальсового притяжения U_{PS} можно получить, суммируя элементарные взаимодействия для каждого из атомов зонда и образца:

$$U_{PS} = \iint_{V_P V_S} U(|\mathbf{r}_P - \mathbf{r}_S|) n_P(\mathbf{r}_P) n_S(\mathbf{r}_S) dV_P dV_S, \quad (7)$$

где n_P и n_S — плотности атомов в материале зонда и образца, \mathbf{r}_P — радиус-вектор точек, принадлежащих зонду, \mathbf{r}_S — образцу, V_P и V_S — объемы зонда и образца.

Если представить зонд АСМ как составное тело, включающее сферический сегмент, усеченный конус и параллелепипед (консольная балка кантилевера), а образец рассматривать как бесконечное плоское полупространство, то интеграл (7) для случая, когда действуют только притягивающие силы, можно взять аналитически. Общая сила взаимного притяжения F_w между зондом АСМ и образцом складывается из суммы

сил ван-дер-Ваальса между образцом и сферическим сегментом (F_1), образцом конусом (F_2), образцом и балкой кантилевера (F_3):

$$F_1 = K_{PS} \frac{\pi^2 h_s^2 (Rh_s + 3Ru - h_s u)}{6 u^2 (h_s + u)^3},$$

$$F_2 = K_{PS} \frac{\pi^2}{6} \left[\operatorname{tg}^2 \alpha \frac{h_c^3}{u_c (h_c + u_c)^3} + R \cos \alpha \operatorname{tg} \alpha \frac{L_c^2 (h_c + 3u_c)}{u_c^2 (h_c + u_c)^3} \right],$$

$$F_3 = K_{PS} \frac{\pi}{6} L_x L_y L_z \frac{(3L_z u_p + 3u_p^2 + L_z^2)}{u_p^3 (L_z + u_p)^3},$$

где $K_{PS} = K_{nps}^*$, $K^* = -2U_0 r_0^6$ — константы взаимодействия (K^* — константа Гамакера с обратным знаком), u — расстояние между скругленной вершиной зонда и поверхностью, $h_s = R(1 - \sin \alpha)$ — высота шарового сегмента, h_c — высота усеченного конуса, $u_c = u + h_s$, $u_p = u + h_s + h_c$, L_x , L_y , L_z — длина, ширина и высота прямоугольной балки кантилевера.

Отклонение конца зонда получали из решения о консольной балке с заземленным концом, по всей длине которой действует равномерно распределенная нагрузка $q_w = F_3/L_x$, а к свободному концу приложена сосредоточенная сила $F_w = F_1 + F_2$. Прогиб конца консоли d и соответствующая спринг-константа k_{spr} (принятая для АСМ заводская характеристика жесткости зонда) связаны выражением $F_w = k_{spr} d$.

При моделировании воздействия сил межмолекулярного притяжения было рассмотрено два типа зондов АСМ: мягкого для контактного режима работы, и более жесткого для полуконтактной моды (когда зонд не вдавливаются в образец с некоторой силой, а колеблется с заданной частотой, «постукивая» поверхность). Геометрические и механические характеристики зондов приведены в табл. 1 (реальные размеры для промышленных зондов типа FESP(W) фирмы Nanoscope, Digital Instruments, USA). Значения K_{PS} и r_0 принимали равными 0.01 нН×нм и 0.2 нм соответственно [21, 22].

Таблица 1. Геометрические и механические характеристики зондов

Характеристики зонда	для полуконтактного режима	для контактного режима
L_x	200 мкм	225 мкм
L_z	7 мкм	2.5 мкм
L_y	43 мкм	30 мкм
$h_p = h_s + h_c$	14 мкм	15 мкм
R	0.01 мкм	0.01 мкм
α	20°	20°
k_{spr}	73.4 нН/нм	1.68 нН/нм

Расчеты показали, что основной вклад в формирование сил Ван-дер-Ваальсовых сил межмолекулярного притяжения дает взаимодействие между сферическим кончиком зонда АСМ и исследуемым образцом. Различия между F_1 и F_2 варьировались примерно от одного до трех порядков (чем меньше больше u , тем сильнее различие). Величина же F_3 в миллион раз меньше F_1 , (несмотря на то, что масса консоли по сравнению с массой щупа огромна).

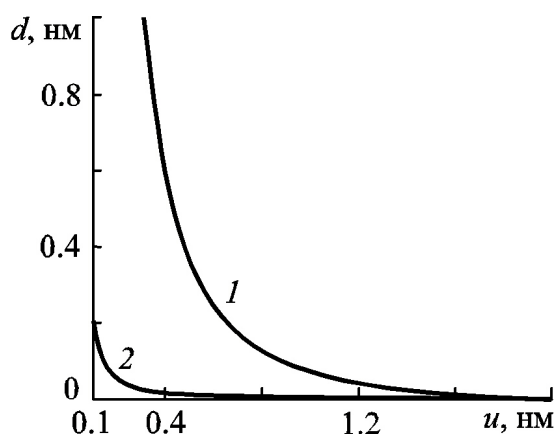


Рис. 4. Зависимость прогиба конца консоли кантилевера от расстояния между поверхностью образца и кончиком зонда. 1 – мягкий кантилевер ($k_{spr} = 1.68$ Н/м), 2 – жесткий ($k_{spr} = 74.3$ Н/м)

На Рис. 4 представлены зависимости прогиба конца консоли d от расстояния между поверхностью образца и кончиком зонда u для «мягкого» и «жесткого» кантилеверов.

Из графиков видно, что в полуконтактном режиме работы АСМ («жесткий» кантилевер) силы Ван-дер-Ваальса слабо влияют на зонд ввиду его недостаточной «чувствительности», и от них вполне можно абстрагироваться. Иная картина наблюдается при контактном режиме («мягкий» кантилевер). В этом случае силы межмолекулярного притяжения могут вызвать заметное отклонение конца консоли и это необходимо учитывать при обработке экспериментальных данных.

5. Заключение

Теоретически исследован контактный режим работы зонда АСМ с высокоэластичной полимерной поверхностью при значительной глубине его внедрения (конечные нелинейно-упругие деформации). Кроме механической реакции от вдавливания зонда в образец исследовано межмолекулярное взаимодействие Ван-дер-Ваальса (до возникновения контакта), а также силы поверхностного натяжения связанные с искривлением поверхности образца. Получены аналитические формулы, связывающие вышеперечисленные силы взаимодействия с глубиной вдавливания щупа и его геометрией. Данные результаты могут быть использованы другими исследователями при разработке программного обеспечения атомно-силовых микроскопов для расшифровки экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства промышленности инноваций и науки Пермского края (Грант 11–08–96001 р_урал_a), а также Программы ОЭММПУ РАН (рук. Горячева И. Г.) 12–Т–1–1004.

Литература

- [1] Bhushan B. Nanotribology and nanomechanics. Springer, 2005. — 1148 p.
- [2] Schuh C.A. Nanoindentation studies of materials // *Materials Today*. — 2007. — V. 9, No. 5. — P. 32–40.
- [3] Giessib F.J. AFM's path to atomic resolution // *Materials Today*. — 2005. — V. 8, No. 5. — P. 32–41.

- [4] Butt H.-J., Capella B., Kappl V. Force measurements with atomic force microscope: Technique, interpretation and applications // *Surface Science reports*. — 2005. — V. 59. — P. 1–150.
- [5] Головин Ю.И. Введение в нанотехнологии. Изд-во ТГУ, Тамбов, 2003. — 108 с.
- [6] Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Изд-во Института физики микроструктур РАН., Н. Новгород, 2004. — 115 с.
- [7] Bhushan B. *Handbook of micro-mano-tribology*. Springer, 1999. — 433 p.
- [8] Vanlandingham M.R., McKnight S.H., Palmese G.R., Eduljee R.F., Gillepie J.W., McCulough Jr.R.L. Relating elastic modulus to indentation response using atomic force microscopy // *Journal of Materials Science Letters*. — 1997. — V. 16. — P. 117–119.
- [9] Dao M., Chollacoop N., Van Vliet K.J., Venkatesh T.A., Suresh S. Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented indentation // *Acta Mater*. — 2001. — V. 49, No. 19. — P. 3899–3918.
- [10] Fischer-Cripps A.C. Nanoindentation and indentation measurements // *Mater. Sci. Eng.* — 2004. — V. 44. — P. 91–102.
- [11] Fischer-Cripps A.C. *Nanoindentation*. Springer, 2002. — 217 p.
- [12] Мачихин В.Б., Арзамасцев А.А. Двухмерная модель структуры материала в процессе на-ноиндентирования // *Электронный журнал "ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ"*. — 2003. (url: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/190.pdf>)
- [13] Szlufarska I. Atomic simulations of nanoindentation // *Materials Today*. — 2006. — V. 9, No. 5. — P. 42–50.
- [14] Дедков Г.В., Дышенков М.Б. Деформация зоны контакта и адгезионное трение между зондом сканирующего фрикционного микроскопа и атомарно-гладкой поверхностью // *ЖТФ*. — 2000. — Т. 70, № 7. — С. 96–101.
- [15] Tsukruk V.V., Yuang Z., Chizhik placecountry-regionS.A., Gorbunov V.V. Probing of micromechanical properties of compliant polymeric materials // *Journal of Materials Science*. — 1998. — V. 33. — P. 4905–4909.
- [16] Батог Г.С. Батулин А.С. Шешин Е.П. Моделирование контактной жесткости полусферического островкового включения // *ЖТФ*. — 2008. — Т. 78, № 1. — С. 126–128.
- [17] Sauer R. A computational contact model for nanoscale rubber adhesion // *VI European conference on Constructive Models for Rubber: Proceedings (Germany, Dresden, 7–10 September 2009)*, CRC Press. — 2009. — P. 47–52.
- [18] Морозов И.А., Гаришин О.К., Володин Ф.В., Кондюрин А.В., Лебедев С.Н. Экспериментальное и численное моделирование эластомерных композитов путем исследования нанослоев полиизопрена на углеродной поверхности // *Механика композиционных материалов и конструкций*. — 2008. — Т. 14, № 1. — С. 3–15.
- [19] Таблицы физических величин. /Под ред. акад. Кикоина И.К., М.: Атомиздат, 1976. — 1009 с.
- [20] Israelachvili J.N. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, 1998. — 450 p.
- [21] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. *Статистическая физика. Часть 2. Теория конденсированного состояния*. М.: Наука, 1978. — 448 с.
- [22] Смирнов Б.М. *Физика слабо ионизированного газа*. М.: Наука, 1972. — 416 с.