

Влияние размерной зависимости поверхностного натяжения жидкой пленки на капиллярную силу в атомно-силовом микроскопе

С. Ш. Рехвиашвили¹⁾, Б. А. Розенберг⁺, В. В. Дремов*¹⁾

Кабардино-Балкарский государственный университет, 360004 Нальчик, Россия

⁺Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 2 сентября 2008 г.

После переработки 14 октября 2008 г.

При работе атомно-силового микроскопа в атмосферных условиях между зондом и образцом всегда имеется адсорбированная пленка влаги. Получено новое выражение для капиллярной силы, возникающей между зондом атомно-силового микроскопа и тонкой жидкой пленкой, с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения жидкости, отвечающей точному решению уравнения Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа. Проведенные расчеты удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами.

PACS: 07.79.Lh, 68.37.Ps

В атомно-силовом микроскопе (АСМ), работающем в атмосферных условиях, между зондом и образцом всегда имеется тонкий слой воды, что существенно влияет на силу взаимодействия [1–8]. Иногда с целью исследования в АСМ тонкий слой какой-либо жидкости намеренно наносят на поверхность образца. Зонд прилипает к образцу за счет адгезионных и капиллярных сил (F_a и F_c), что при низкой жесткости балки кантилевера (менее 10 Н/м) является причиной гистерезиса силы, наблюдаемого при зондировании образца перпендикулярно его поверхности. В отсутствие электрических и магнитных полей сила отрыва зонда от поверхности образца равна

$$F = F_a + F_c. \quad (1)$$

Явление гистерезиса почти всегда обнаруживается в АСМ-экспериментах при измерении кривых подвода – отвода. Расстояние от поверхности, на котором происходит прилипание зонда, соответствует толщине адсорбированной пленки и составляет единицы нанометров. В вакууме гистерезис является слабо выраженным или вовсе не наблюдается при использовании жестких балок. Гистерезиса зачастую нет и при измерении сил взаимодействия в специальных жидкостных ячейках. Если по отношению к адсорбированной пленке воды поверхность зонда является

гидрофильной, то в контактном режиме работы АСМ зонд из-за действия капиллярной силы будет непрерывно прижиматься к образцу. В этом случае при сканировании величина капиллярной силы меняется незначительно, так как расстояние между зондом и образцом практически не меняется. Если же поверхность зонда является гидрофобной, то для формирования изображения поверхности зонд должен продавливать пленку. Специфическое влияние капиллярных сил обнаруживается также и в модуляционных методиках АСМ [2, 7].

Стандартный зонд АСМ имеет высоту не более 10 мкм, а радиус кривизны его кончика лежит в широком интервале от 1 до 100 нм. При этом для жидкого мениска, возникающего в системе зонд-образец вследствие капиллярного смачивания, характерны радиусы кривизны боковой поверхности порядка единиц – десятков нанометров. При таких малых значениях кривизны поверхности должна сказываться размерная зависимость поверхностного натяжения адсорбированной пленки, что следует из общих положений термодинамики искривленных поверхностей [9]. Это обстоятельство является принципиально важным, так как учет размерной зависимости поверхностного натяжения приводит к изменению всех термодинамических характеристик системы – внутренней энергии, химического потенциала, давления и др. Исследованию влияния размерного эффекта по-

¹⁾e-mail: rsergo@mail.ru; Dremov@physik.uni-erlangen.de

верхностного натяжения жидкости на капиллярную силу в системе зонд – пленка жидкости – исследуемый образец и посвящена настоящая работа.

Вычислим вначале адгезионную компоненту силы отрыва зонда АСМ. С помощью потенциала Леннарда-Джонса вычисляется вертикальная сила взаимодействия зонда параболической формы с плоским полубесконечным образцом [10]:

$$f = \frac{RA}{6} \left(\frac{a^6}{60h^8} - \frac{1}{h^2} \right), \quad (2)$$

где R – радиус кривизны кончика зонда, h – расстояние между кончиком зонда и поверхностью образца, a – равновесное расстояние для парного взаимодействия атомов зонда и образца, A – постоянная Гамакера, зависящая от диэлектрических свойств взаимодействующих тел и вещества в промежутке между ними. Энергия адгезии зонда

$$w = - \int_{h_0}^{\infty} f dh = \frac{AR}{7h_0}, \quad (3)$$

где $h_0 = a/(60)^{1/6}$ – расстояние между зондом и образцом при $f = 0$. Если атомы зонда и образца теряют связь при удалении их друг от друга на расстояние a , то сила адгезии будет иметь вид

$$F_a = \frac{w}{a} = \frac{(60)^{1/6} AR}{7a^2}. \quad (4)$$

Для типичных значений $a = 0.3-0.4$ нм, $A = 0.1-2$ эВ и $R = 10-100$ нм из (4) получаем диапазон изменения сил адгезии $F_a = 0.3-100$ нН, который соответствует многочисленным экспериментальным результатам.

Перейдем теперь к основной задаче – рассмотрению капиллярной силы. Схема контакта зонда с жидкой пленкой приводится на рис.1, где введены следу-

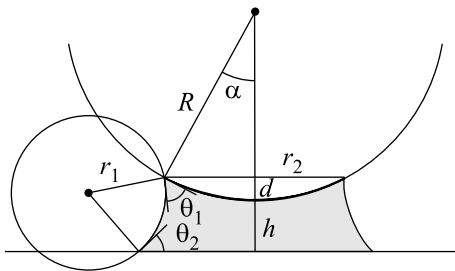


Рис.1. Схема контакта зонда АСМ с жидкой пленкой

ющие обозначения: h – расстояние от кончика зонда до поверхности образца, d – глубина погружения

зонда в пленку, r_1 – радиус кривизны боковой поверхности мениска, r_2 – радиус площадки соприкосновения зонда с жидкостью, $\theta_{1,2}$ – краевые углы для контактирующих поверхностей, α – угол, определяющий смачивание кончика зонда. С учетом уравнения Лапласа [9, 11]

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (5)$$

для капиллярной силы запишем

$$F_c = \Delta p \Omega = \pi r_2 \sigma (1 + r_2/r_1), \quad (6)$$

где σ – поверхностное натяжение пленки, $\Omega = \pi r_2^2$ – площадь проекции смоченной части зонда на плоскость, параллельную поверхности образца. Радиусы равны

$$r_1 = \frac{h+d}{\cos(\theta_1 + \alpha) + \cos \theta_2}, \quad r_2 = R \sin \alpha. \quad (7)$$

При выполнении условий $R \gg d \gg h$, $\theta_1 \gg \alpha$ и $\Omega \approx 2\pi R d$ для плотного контакта между зондом и образцом из (6) получается известная формула:

$$F_c = 2\pi R \sigma (\cos \theta_1 + \cos \theta_2). \quad (8)$$

Другая важная для практических приложений формула (см. [11]) получается из (6) при малом угле α и условиях $r_2 \gg r_1$ и $\theta_1 = \theta_2 = \theta$:

$$F_c = \frac{4\pi R \sigma \cos \theta}{1 + h/d}. \quad (9)$$

Далее учтем размерную зависимость поверхностного натяжения. Эта зависимость, как уже отмечалось, проявляется при малых значениях радиуса кривизны поверхности. С физической точки зрения размерную зависимость поверхностного натяжения проще всего понять на основе экспериментальной размерной зависимости температуры плавления наночастиц, типичный пример которой приведен на рис.2 (пример взят из обзора [12]). Как правило, при уменьшении размера изолированной наночастицы межатомные взаимодействия ослабевают, поэтому ее температура плавления и поверхностное натяжение симбатно уменьшаются. Строгий термодинамический анализ искривленной поверхности бесструктурной конденсированной фазы методом Гиббса приводит к хорошо известному уравнению Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа (Gibbs–Tolman–Koenig–Buff) [9]:

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln r} = \frac{\frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right)}, \quad (10)$$

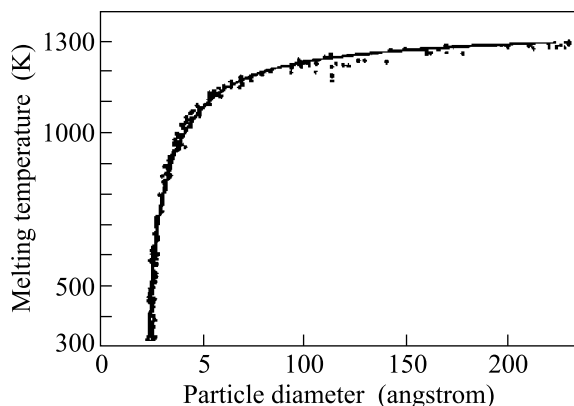


Рис.2. Размерная зависимость температуры плавления для наночастиц золота [12]

где δ – длина Толмена, равная по порядку величины толщине поверхностного слоя, r – кривизна поверхности, для которой учитывается размерная зависимость поверхностного натяжения. В общем случае уравнение (10) не разрешимо в аналитическом виде, так как δ может зависеть от r и от других входящих в теорию величин. В литературе для его решения принимаются условия $r \gg \delta$ и $\delta = \text{const}$, что дает возможность в числителе и знаменателе правой части (10) опустить выражения в скобках. В этом случае интегрирование дает формулу Толмена [9]:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \frac{2\delta}{r}}, \tag{11}$$

где $\sigma^{(\infty)}$ – поверхностное натяжение плоской поверхности.

Формула (11) оправдана для поверхностей с большими радиусами кривизны (десятки – сотни нанометров), но не совсем применима для менисков на зондах АСМ. В связи с этим в нашем случае целесообразно использовать точное решение уравнения (10). Введем безразмерную переменную $z = r/\delta$, где $\delta = \text{const}$. После разделения переменных в уравнении (10) получаем

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma^{(\infty)}} = -2 \int_{r/\delta}^{\infty} \left(\frac{3z^2 + 3z + 1}{3z^3 + 6z^2 + 6z + 2} \right) \frac{dz}{z}. \tag{12}$$

Интеграл здесь вычисляется методом интегрирования дробных рациональных функций путем разложения подынтегральной функции на элементарные дроби [13]. Окончательный результат записывается в виде

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)} r}{\delta} \exp \left(- \sum_{k=1}^3 \frac{z_k^2 \ln(r/\delta - z_k)}{3z_k^2 + 4z_k + 2} \right), \tag{13}$$

где $z_k = \{-0.558; -0.721 + i0.822; -0.721 - i0.822\}$ – корни кубического уравнения

$$3z^3 + 6z^2 + 6z + 2 = 0.$$

Отметим, что точное решение уравнения Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа, выраженное через элементарные функции, до сих пор не было известно. Численные расчеты показывают, что по сравнению с (13) приближенная формула (11) при малых радиусах кривизны поверхности дает завышенные значения. В силу положительности поверхностного натяжения, знак постоянной δ в (13) должен совпадать со знаком радиуса кривизны r .

На практике наиболее часто встречается ситуация, когда радиус кривизны кончика зонда превосходит все остальные характерные размеры в системе ($R \gg h, d$). Учитывая условия $r_2 \gg r_1$ и $r_2 \approx \sqrt{2Rd}$, а также зависимость (13) в формуле (6), для капиллярной силы находим

$$F_c = \frac{2\pi R d \sigma^{(\infty)}}{\delta} \phi \left(\frac{h + d}{\delta(\cos(\theta_1 + \alpha) + \cos \theta_2)} \right), \tag{14}$$

$$\phi(y) = \prod_{k=1}^3 (y - z_k)^{q_k}, \quad q_k = -\frac{z_k^2}{3z_k^2 + 4z_k + 2},$$

где $q_k = \{-0.443; -0.278 + i0.822; -0.278 - i0.822\}$. На рис.3 показан график функции $\phi(y)$. При $y \rightarrow \infty$ име-

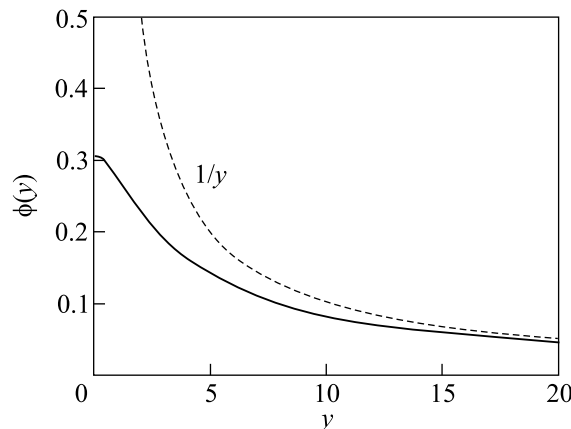


Рис.3. График функции $\phi(y)$ (сплошная кривая)

ет место асимптотическая зависимость $\phi(y) \propto 1/y$, которая на рис.3 изображена штриховой кривой. С учетом этой зависимости в отсутствие размерного эффекта поверхностного натяжения при $\theta_1 \gg \alpha$ и $d \gg h, \delta$ из (14) точно получается формула (8), что, разумеется, и требуется в данной задаче. При плот-

ном контакте зонда с образцом, когда углы $\theta_1 + \alpha$ и θ_2 малы, формула (14) упрощается:

$$F_c = \frac{2\pi R d \sigma^{(\infty)}}{\delta} \phi\left(\frac{d}{2\delta}\right). \quad (15)$$

В пределе глубокого смачивания ($d/\delta \rightarrow \infty$) из (15) получается формула

$$F_c = 4\pi R \sigma^{(\infty)} \quad (16)$$

для максимальной гидрофильной силы [11]. Важно подчеркнуть, что функция $y\phi(y)$, задающая размерную зависимость капиллярной силы в (14) и (15), близка по общему виду к зависимости капиллярной силы от атмосферной влажности, которая наблюдается экспериментально [1, 5, 8].

К сожалению, прямое сравнение проведенных расчетов с экспериментальными данными на сегодня представляется затруднительным из-за отсутствия систематизированных данных по измерению в АСМ сил для зондов разного размера при изучении одной и той же системы зонд-образец с применением достаточно хорошо охарактеризованных зондов.

Качественное сравнение с экспериментом может быть осуществлено с использованием результатов недавно выполненной работы [8], в которой экспериментально измерялась сила, действующая на зонд АСМ, в зависимости от относительной влажности окружающей среды. В частности, использовался зонд из нитрида кремния с радиусом кривизны кончика 50 нм и кварцевый образец. Формула (15) вполне удовлетворительно объясняет результаты этой работы, если предположить, что при плотном контакте зонда с образцом величина смачивания зонда d непосредственно зависит от атмосферной влажности. Известно, что образование мениска происходит по двум механизмам [6]: 1) капиллярная конденсация из паровой фазы; 2) перемещение вязкого адсорбированного слоя с образца на зонд. Одновременный учет этих механизмов представляет собой сложную задачу, которая требует специального рассмотрения. Представим здесь для простоты функцию $d(x)$ (x – относительное давление или влажность) в виде полинома третьей степени:

$$d = \delta \sum_{i=1}^3 c_i x^i, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad (17)$$

где c_i – вещественные коэффициенты, зависящие от особенностей процесса образования мениска. При записи (17) принято во внимание, что $d(0) = 0$. Выражение (17) нами взято не случайно; оно позволяет с приемлемой точностью воспроизводить вид многих полимолекулярных и капиллярных адсорбционных кривых [14].

На рис.4 сплошной кривой показан результат расчета силы отрыва зонда с применением формул (15) и

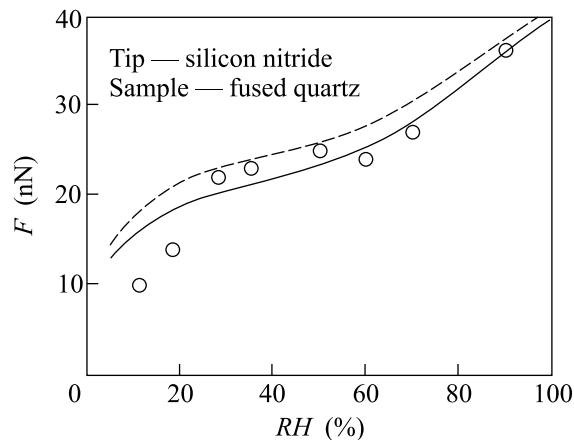


Рис.4. Зависимость силы, действующей на зонд АСМ, от относительной влажности: сплошная и штриховая кривые – расчеты с применением формул (13) и (11) для размерной зависимости поверхностного натяжения; кружки – экспериментальные данные [8]

(17) для воды при $\sigma^{(\infty)} = 0.073$ Н/м. Коэффициенты в уравнении (17) находились методом наименьших квадратов по экспериментальным данным: $c_1 = 10$, $c_2 = -21$, $c_3 = 19$. Сила адгезии F_a рассчитывалась по формуле (4). При $A = 0.6$ эВ [15], $a = 0.36$ нм и $R = 50$ нм она равна 10 нН. Расчеты показывают, что при изменении влажности от 0 до 90% отношение d/δ изменяется от 0 до 6, то есть глубина погружения зонда в пленку при $\delta = 0.2$ –1 нм в эксперименте [8] не превышала 6 нм. Тот факт, что параметры d и δ имеют один и тот же порядок, напрямую свидетельствует о существенной роли размерного эффекта. Вместе с этим, адсорбированную на поверхности образца водяную пленку толщиной в единицы нанометров можно считать макроскопическим образованием, к которому применимы методы равновесной термодинамики [9, 14]. Некоторое расхождение модели с экспериментом в области низкой влажности (менее 20%) может быть вызвано активационным характером образования мениска. Кривые сила-влажность, вообще говоря, могут иметь отличающийся наклон для разных сочетаний материалов зонда и образца [8]. В нашей модели наклон этих кривых регулируется коэффициентами c_i в уравнении (17). На рис.4 для сравнения штриховой кривой показан результат расчета с формулой (11), для которой $\phi(y) = 1/(y + 2)$. Данный расчет убеждает, что использование точного решения (13) уравнения Гиббса–Толмена–Кенинга–Баффа (10) является необходимым. В принятом для расчетов приближении зависимость капиллярной си-

лы от влажности определяется только размерной зависимостью поверхностного натяжения. Считается, что краевые углы малы и не зависят от влажности. В отсутствие размерного эффекта капиллярная сила не зависит от толщины адсорбированной пленки (или влажности) и дается формулой (16). Эта сила равна 46 нН.

В литературе для капиллярной силы в АСМ иногда используется формула

$$F_c = -F_0 \ln x, \quad (18)$$

которая записывается на основе уравнения Кельвина:

$$\frac{k_B T}{V_0} \ln x = -\sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

где $F_0 = k_B T \Omega / V_0$, T – абсолютная температура, k_B – постоянная Больцмана, V_0 – молекулярный объем (для H_2O $V_0 = 3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$). Основной вопрос, который возникает в данном случае, касается установления корректности поведения формулы (18) при $x \rightarrow 0$. Формула (18) не содержит в явном виде поверхностного натяжения жидкой пленки и поэтому косвенно через давление пара учитывает все эффекты, связанные с изменением поверхностного натяжения, включая и размерную зависимость. Данное свойство, скорее всего, нужно считать недостатком формулы (18), так как оно является следствием пренебрежения межмолекулярными (межатомными) взаимодействиями вблизи твердых поверхностей. Действие на частицы пара сил притяжения со стороны зонда и образца приводит к локальному увеличению плотности пара вплоть до его конденсации и, следовательно, к отклонению от уравнения Кельвина. Отклонение от уравнения Кельвина для малых вогнутых менисков при $x < 0.75$ обнаруживается непосредственно в экспериментах с аппаратом поверхностных сил (surface force apparatus, SFA) и объясняется размерным эффектом поверхностного натяжения [16]. В целом же, при измерении кривых подвода отвода в АСМ механизм капиллярной конденсации образования мениска, к которому относится формула (18), является, по-видимому, второстепенным. Мениск в системе зонд-образец образуется за короткое время вследствие смачивания кончика зонда адсорбированной на поверхности жидкой пленкой.

Итак, проведенные расчеты позволяют сделать следующий вывод: капиллярная сила, возникающая

при исследовании образцов материалов с помощью АСМ в условиях контакта с окружающей атмосферой и обусловленная адсорбцией, может зависеть не только от толщины жидкой пленки между острым зондом и образцом, но и от размерного эффекта поверхностного натяжения. Учет изотермы адсорбции и размерной зависимости поверхностного натяжения может являться ключом к более глубокому пониманию особенностей проявления капиллярных сил в АСМ в различных условиях.

1. T. Eastman and D.-M. Zhu, *Langmuir*. **12**, 2859 (1996).
2. L. Zitzler, S. Herminghaus, and F. Mugele, *Phys. Rev. B* **66**, 155436 (2002).
3. R. Szoszkiewicz and E. Riedo, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 135502 (2005).
4. D. B. Asay and S. H. Kim, *J. Chem. Phys.* **124**, 174712 (2006).
5. M. Paajanen, J. Katainen, O. H. Pakarinen et al., *J. of Colloid and Interface Sci.* **304**, 518 (2006).
6. Z. Wei and Y.-P. Zhao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 4368 (2007).
7. N. Hashemi, H. Dankowicz, and M. R. Paul, *J. Appl. Phys.* **103**, 093512 (2008).
8. S. Maghsoudy-Louyeh and B. R. Tittmann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. B* **1025**, 12-07 (2008).
9. С. Оно, С. Кондо, *Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях*, М.: ИИЛ, 1963. (S. Ono and S. Kondo, *Molecular Theory of Surface Tension in Liquids*, Berlin: Springer-Verlag, 1960.)
10. S. Sh. Rekhviashvili, *Instr. and Exper. Tech.* **45**(5), 724 (2002).
11. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, London: Academic Press, 1998.
12. Q. S. Mei and K. Lu, *Prog. in Mater. Sci.* **52**, 1175 (2007).
13. И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, *Таблицы интегралов, сумм и рядов*, М.: Физматгиз, 1963.
14. A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surface*, Toronto: A Wiley-Interscience Publication, 1997.
15. S. Eichenlaub, C. Chan, and S. P. Beaudoin, *J. of Colloid and Interface Science.* **248**, 389 (2002). (http://pharmahub.org/site/resources/2008/05/00250/hamakerconstant_data.pdf)
16. L. R. Fisher and J. N. Israelachvili, *Nature* **277**, 548 (1979).