

01;11;12

Некоторые вопросы термодинамики контактного взаимодействия в атомно-силовом микроскопе

© С.Ш. Рехвиашвили

Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации
Кабардино-Балкарского научного центра РАН,
360000 Нальчик, Россия

(Поступило в Редакцию 18 декабря 2000 г.)

В рамках термодинамического подхода рассмотрено контактное взаимодействие в атомно-силовом микроскопе (АСМ). Показано, что гистерезис, наблюдаемый при зондировании образца в вертикальном направлении, обусловлен термодинамическим циклом поверхностная энергия–работа. Проведен расчет силы взаимодействия между образцом и иглой АСМ, имеющей форму параболоида вращения. Найдены флуктуации основных термодинамических величин. Обсуждается роль электрокапиллярных сил. Предложен новый метод спектроскопии в режиме боковых сил.

Введение

В последнее время количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных физике и химии микроконтактов, значительно возросло. В частности, много внимания уделяется таким явлениям, как адгезия и смачивание, трение и адсорбция. Сформировались целые научные направления — микроконтактная электрохимия, трибология, оптика и литография. Все это в значительной степени обусловлено появлением мультимодовых сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) нового поколения.

Целью настоящей работы является термодинамическое описание некоторых характерных явлений, имеющих место в системе зонд–образец СЗМ. Сразу отметим, что в работе используются методы равновесной термодинамики, которые, вообще говоря, применимы для бесконечно медленных (обратимых) процессов. На самом же деле степень необратимости процессов, происходящих в системе зонд–образец СЗМ, может оказаться настолько значительной, что настоящее описание приведет к существенным ошибкам. Тем не менее термодинамический подход представляется достаточно информативным, поскольку позволяет, во-первых, выявить общие связи, существующие между различными свойствами контакта, и, во-вторых, выяснить особенности разных равновесных изменений состояния системы, в частности определить работу процесса.

Термодинамический цикл в системе зонд–образец

В атмосферных условиях на поверхности исследуемого образца всегда имеется тонкий слой адсорбированной влаги [1–3]. Игла АСМ ”прилипает” к образцу за счет капиллярных сил, что является причиной гистерезиса силы, наблюдаемого при зондировании образца в вертикальном направлении (рис. 1). Расстояние от поверхности, на котором происходит прилипание зонда, составля-

ет 10–50 nm. В вакууме, как правило, гистерезис является слабо выраженным или полностью отсутствует. Если взаимодействие является гидрофильным, то капиллярная сила будет удерживать иглу в непрерывном контакте с поверхностью. В этом случае при сканировании величина капиллярной силы меняется незначительно, так как расстояние между иглой и образцом практически не меняется. Если же взаимодействие является гидрофобным, то для формирования изображения поверхности игла должна продавливать слой адсорбата. В общем случае удельную энергию адгезии иглы можно оценить из следующего известного соотношения: $U_a = \sigma(1 - \cos \theta)$, где σ — поверхностное натяжение жидкой пленки, θ — краевой угол смачивания.

Итак, будем полагать, что между кончиком острия и поверхностью имеется адсорбированная водяная пленка. Схема такого контакта показана на рис. 2. Выражение для внутренней энергии изолированной пленки имеет вид

$$dU = T dS - p dV + \sigma d\omega - F dz, \quad (1)$$

где T — температура; S — энтропия; p — давление; V — объем; σ — поверхностное натяжение пленки; ω — площадь; F — упругая сила, возникающая при деформации пленки; z — деформация.

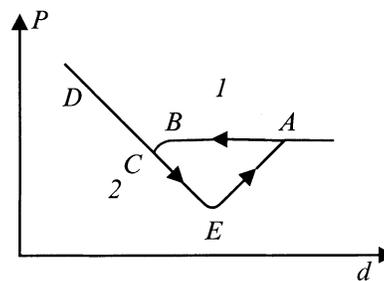


Рис. 1. Зависимость силы взаимодействия от расстояния, измеряемая при подводе (1) и отводе (2) иглы от образца.

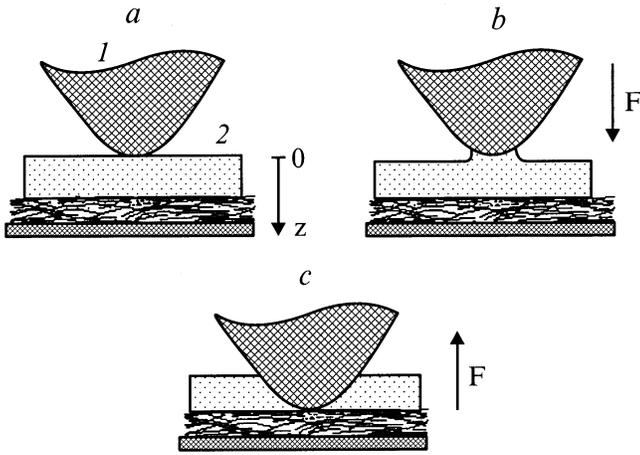


Рис. 2. Схема контакта в АСМ. *a* — начальный момент контакта; *b* — образование мениска; *c* — погружение острия в жидкую прослойку. Стрелками показаны координатная ось и направления действия силы. 1 — зонд, 2 — пленка.

Для системы с постоянным давлением и температурой можно записать

$$dG = d(U - TS + pV) = \sigma d\omega - Fdz, \quad (2)$$

где G — термодинамический потенциал Гиббса.

При термодинамическом равновесии $dG = 0$, поэтому формулу (2) можно переписать в следующем виде:

$$\sigma d\omega = Fdz. \quad (3)$$

Выражение (3) представляет собой условие термодинамического цикла, при котором происходит превращение работы, совершаемой зондом АСМ, в поверхностную энергию слоя, и наоборот. На диаграмме состояния этот процесс представлен замкнутой кривой (рис. 1).

Рассмотрим это явление более подробно. На начальном этапе происходит приближение иглы к поверхности. После касания пленки (точка B на рис. 1) происходит частичное смачивание кончика зонда. При этом появляется дополнительная составляющая силы, обусловленная гидрофильным притяжением (рис. 2, *b*). Эта сила может совершить небольшую механическую работу по "затягиванию" зонда в область контакта (участок BC). С дальнейшим увеличением силы прижима происходит касание поверхности образца (рис. 2, *c* и участок¹ CD на рис. 1). Далее, во время возврата сканирующая система АСМ совершает работу по разъединению контакта (участок CE). При последующем увеличении расстояния происходит полный отрыв зонда (участок EA) и система возвращается в исходное состояние. Площадь, заключенная внутри замкнутой кривой на рис. 1, очевидно, будет равна работе данного цикла

$$W = \int_{A \rightarrow C} Fdz - \int_{C \rightarrow A} Fdz.$$

¹ Для твердых поверхностей наклон этого участка определяется жесткостью кантилевера.

Предположим теперь, что взаимодействие является гидрофобным ($\theta = \pi/2$, $U_a = \sigma$). В этом случае смещение зонда на dz будет приводить к изменению площади контакта на $d\omega$. Для параболической иглы сила взаимодействия и контактная жесткость находятся из следующих выражений:

$$F = \sigma \frac{d\omega}{dz} = 2\pi\sigma \sqrt{R^2 + 2zR}, \quad (4a)$$

$$K = \frac{dF}{dz} = 2\pi\sigma \sqrt{\frac{R}{R + 2z}}, \quad (4b)$$

где R — радиус кривизны кончика острия.

Отметим некоторые важные следствия формул (4, а, б). Сила адгезии (отрыва) оказывается равной $F(0) = 2\pi R\sigma$, что совпадает с результатом, полученным в [4]. Соответствующая контактная жесткость равна $K(0) = 2\pi\sigma$. Для H_2O ($T = 300$ К, $\sigma = 0.07$ Дж/м²) и $R = 20$ нм имеем $F(0) = 8.8$ нН, $K(0) = 0.44$ Н/м. Полученные численные значения являются типичными для большинства экспериментов [1–3]. Зная силу отрыва и контактную жесткость, можно определить критическую амплитуду смещения консоли кантилевера

$$\varepsilon_0 = \frac{R}{n + 1}, \quad (5)$$

где n показывает, во сколько раз жесткость кантилевера отличается от контактной жесткости ($n = K_c/K(0)$, K_c — жесткость кантилевера).

Заметим, что для мягких кантилеверов и жестких контактов $n \rightarrow 0$, т. е. $\varepsilon_0 \rightarrow R$. В этом случае выражение (5) удобно использовать для определения радиуса кривизны острия.

Наконец, отметим, что в системе зонд–образец возможны и другие термодинамические циклы, связанные, например, с явлениями теплообмена, адсорбции и т. д. В этом можно легко убедиться, если при измерении силовых кривых в АСМ ячейке менять давление или температуру. Измеренные силовые кривые будут иметь более сложную форму.

Флуктуации основных термодинамических параметров

В лучших конструкциях АСМ уровень разрешения по силе достигает 1 пН и 1 рм по расстоянию (в вертикальном направлении). Считается, что основными причинами снижения разрешающей способности являются электрические шумы, механический дрейф, сейсмические вибрации, а также тепловые флуктуации кантилевера [5,6]. Мы покажем, что существуют и другие принципиальные ограничения, связанные с флуктуациями таких параметров, как сила взаимодействия, перемещение, площадь контакта и поверхностное натяжение.

Определим минимальную механическую работу, которую может совершить зонд АСМ при взаимодействии с

жидкой прослойкой,

$$\begin{aligned} W_{\min} &= \Delta G - \sigma \Delta \omega + F \Delta z \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 G}{\partial \omega^2} (\Delta \omega)^2 + 2 \frac{\partial^2 G}{\partial \omega \partial z} \Delta \omega \Delta z + \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} (\Delta z)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\Delta \omega \Delta \left(\frac{\partial G}{\partial \omega} \right)_z + \Delta z \Delta \left(\frac{\partial G}{\partial z} \right)_\omega \right] \\ &= \frac{1}{2} [\Delta \omega \Delta \sigma - \Delta F \Delta z]. \end{aligned} \quad (6)$$

Вероятность соответствующего термодинамического состояния найдем с помощью выражения (6) и распределения Гиббса, которое записывается в следующем виде:

$$f \sim \exp \left(-\frac{W_{\min}}{kT} \right). \quad (7)$$

С помощью формулы (7) можно вычислить флуктуации всех интересующих нас величин. Рассмотрим два основных случая.

1. В качестве независимых переменных выбираются Δz и $\Delta \sigma$. Запишем через указанные переменные выражения для полных дифференциалов площади контакта и силы взаимодействия

$$\begin{aligned} \Delta \omega &= \left(\frac{\partial \omega}{\partial z} \right) \Delta z + \left(\frac{\partial \omega}{\partial \sigma} \right) \Delta \sigma, \\ \Delta F &= \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right) \Delta z + \left(\frac{\partial F}{\partial \sigma} \right) \Delta \sigma. \end{aligned}$$

После подстановки этих выражений в формулу (6) и последующих несложных преобразований получим выражение для минимальной работы

$$W_{\min} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \omega}{\partial \sigma} \right) (\Delta \sigma)^2 - \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right) (\Delta z)^2 \right]. \quad (8)$$

С учетом (7), (8) окончательно получим вероятность термодинамического состояния

$$f \sim \exp \left(-\frac{(\Delta \sigma)^2}{2kT} \left(\frac{\partial \omega}{\partial \sigma} \right) \right) \exp \left(\frac{(\Delta z)^2}{2kT} \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right) \right). \quad (9)$$

Из формулы (9) следует, что выбранные переменные статистически независимы, т.е. имеет место следующее равенство: $\langle \Delta \sigma, \Delta z \rangle = 0$. Сравнивая полученное выражение с нормальным распределением $f \sim \exp(-x^2/2\langle x^2 \rangle)$, находим флуктуации поверхностного натяжения и перемещения

$$\langle (\Delta \sigma)^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \right)_z, \quad (10a)$$

$$\langle (\Delta z)^2 \rangle = kT \left(\frac{\partial z}{\partial F} \right)_\sigma. \quad (10b)$$

В силу положительности флуктуаций знак "–" в выражении (10a) означает, что $\partial \sigma / \partial \omega < 0$.

2. В качестве независимых переменных выбирают $\Delta \omega$ и ΔF , которые также являются статистически независимыми, т.е. выполняется следующее условие: $\langle \Delta \omega, \Delta F \rangle = 0$. Аналогичные рассуждения приводят к следующим выражениям для флуктуаций площади контакта и силы взаимодействия

$$\langle (\Delta \omega)^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial \omega}{\partial \sigma} \right)_F, \quad (11a)$$

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle = kT \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_\omega. \quad (11b)$$

Проведем численные оценки. Для этого рассмотрим отрыв кантилевера. Из выражений (4a), (4b), (10b) и (11b) при $z = 0$ находим среднеквадратичные отклонения перемещения и силы

$$\langle \Delta z \rangle = \sqrt{\frac{kT}{2\pi\sigma}}, \quad \langle \Delta F \rangle = \sqrt{2\pi\sigma kT}. \quad (12a), (12b)$$

Для H_2O при $T = 300$ К имеем $\langle \Delta z \rangle = 0.1$ nm, $\langle \Delta F \rangle = 0.043$ nN. Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными в работе [7].

Из формул (12a), (12b) следует, что в точке $z = 0$ (на поверхности пленки) среднеквадратичные отклонения перемещения и силы не зависят от размеров зонда. Выше было показано, что сила отрыва пропорциональна радиусу кривизны R . Это означает, что для ультраострых зондов ($R < 10$ nm) роль флуктуаций будет возрастать.

Электрокапиллярность

Хорошо известно, что поверхностное натяжение электролита сильно зависит от приложенного напряжения и концентрации заряженных ионов [8]. Предположим, что между образцом и иглой АСМ имеется разность потенциалов. Выражение для потенциала Гиббса принимает следующий вид:

$$dG = \sigma d\omega - F dz - Q d\varphi,$$

где Q, φ — суммарный заряд ионов и разность потенциалов.

Из условий термодинамического равновесия находим силу отрыва

$$F(0) = \left(\sigma \frac{d\omega}{dz} - QE \right) \Big|_{z=0} = 2\pi R \left(\sigma - \frac{C\varphi^2}{2} \right), \quad (13)$$

где E, C — напряженность поля и удельная емкость контакта.

Отметим, что формулу (13) можно также получить, если в выражение (4a) вместо поверхностного натяжения подставить решение уравнения Липпмана [8].

Из полученного выражения видно, что максимальному поверхностному натяжению соответствует нулевое напряжение на электродах. При разности потенциалов $\varphi = \sqrt{2\sigma/C}$ сила отрыва равна нулю. Таким образом, с помощью АСМ можно изучать электрокапиллярные явления, следовательно и процессы адсорбции.

Спектроскопия в режиме боковых сил

Для получения атомного разрешения и исследования трибологических свойств твердых тел с помощью АСМ используется режим боковых сил (этот режим называют также сканирующей фрикционной микроскопией [9]). В данном режиме движение кантилевера вдоль поверхности происходит с постоянной скоростью v_0 . При этом измеряется кручение консоли кантилевера, вызываемое действием тангенциальных сил. В настоящей работе предлагается новый метод спектроскопии, основанный на измерении полной энергии сканирования (или же удельной энергии — энергии, отнесенной к площади изображения), которая, как нетрудно догадаться, должна отчетливо коррелировать с такими термодинамическими характеристиками, как поверхностная энергия, теплоемкость, теплота сублимации, теплота плавления и др.

Энергию, которую затрачивает кантилевер на "прорисовку" всего изображения, можно выразить через мощность фрикционных потерь

$$U = \int_0^{T_0} P dt, \quad P = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T} = v_0 F_{\parallel},$$

где T_0 — время сканирования; F_{\parallel} — тангенциальная сила; $\Delta U = \Delta Q + \sum_k \Delta W_k$ — изменение внутренней энергии системы зонд-образец за время Δt ; ΔQ — приращение теплоты; ΔW_k — отдельные вклады в энергию взаимодействия, обусловленные межатомным взаимодействием (например, ван-дер-ваальсовым или магнитно-дипольным), изменением объема и формы контактирующих тел, фазовыми переходами (плавлением, сублимацией), химическими реакциями и износом. Если температура системы в процессе сканирования остается постоянной, то ΔU , очевидно, будет равно изменению свободной энергии.

Экспериментально спектроскопия осуществляется путем многократного сканирования одного и того же участка поверхности при различных вертикальных нагрузках. Для того чтобы исключить влияние наклона поверхности, необходимо получать и анализировать изображения сразу в двух режимах — режимах регистрации нормальных и боковых сил. Подобные измерения могут быть без труда реализованы с помощью серийных мультимодовых микроскопов фирмы NT-MDT [10].

Заключение

В настоящей работе впервые использовался термодинамический метод для анализа процессов в системе зонд-образец АСМ. Предполагалось, что между гидрофобной иглой и образцом имеется адсорбированная водяная пленка. Были получены выражения для силы взаимодействия, контактной жесткости и флуктуаций основных параметров. Предложен метод определения

термодинамических характеристик в режиме боковых сил АСМ.

Другим важным теоретическим вопросом, незатронутым в работе, является термодинамика магнитной силовой микроскопии (МСМ). Основные трудности описания взаимодействий в МСМ связаны с тем, что магнитное поле иглы может вносить существенные искажения в "истинное" распределение магнитных сил на поверхности образца. В общем случае при перемещении кантилевера намагниченностью J в магнитном поле H площадь петли магнитомеханического гистерезиса будет равна $W = \oint_z F dz \oint_H J dH$.

Список литературы

- [1] Radmacher M. et al. // Biophys. J. 1994. Vol. 66. N 6. P. 2159–2165.
- [2] Baselt D.R., Baldeschwieler J.D. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. N 1. P. 33–38.
- [3] Van der Werf K.O. et al. // Langmuir. 1994. Vol. 10. P. 1195–1197.
- [4] Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
- [5] Oliva A.I. et al. // Rev. Sci. Instrum. 1992. Vol. 62. N 6. P. 3326–3329. 1995. Vol. 66. N 5. P. 3196–3203.
- [6] Butt Hans-Jurgen, Jaschke Manfred // Nanotechnology. 1995. Vol. 6. N 1. P. 1–7.
- [7] Cleveland J.P., Schaffer T.E., Hansma P.K. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. N 12. P. 8692–8695.
- [8] Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
- [9] Дедков Г.В. // УФН. 2000. Т. 170. № 6. С. 585–618.
- [10] Быков В.А. и др. // Зондовая микроскопия-99. Материалы всероссийского совещания. Нижний Новгород: ИФМ РАН, 1999. С. 327.