05.1;15.2

Тестирование на изгиб наноразмерных консолей в атомно-силовом микроскопе

© А.В. Анкудинов [1], М.М. Халисов [1,2]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
[2] Институт физиологии им. И.П. Павлова РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: alexander.ankudinov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 1 сентября 2021 г.
В окончательной редакции 18 октября 2021 г.
Принято к публикации 20 октября 2021 г.

Консоли и мостики из наносвитков $MgNi_2Si_2O_5(OH)_4$ испытывались в атомно-силовом микроскопе на изгиб. Условия закрепления объектов анализировались по данным испытаний и учитывались в расчете модуля Юнга наносвитков. Результаты для консолей и мостиков хорошо согласовывались, если вторые моделировались как трехпролетные балки, а первые — как балки на упругом основании с выносной консолью.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, изгиб, наносвиток, модуль Юнга, функции Крылова.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.03.51978.19010

Модуль Юнга подвешенного квазиодномерного нанообъекта (трубки, стержня, свитка) можно определить с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) по методике испытаний на изгиб [1]. Консоли и мостики формируются в результате высыхания коллоидной капли тестируемых объектов на различных подложках с углублениями [2,3]. Методика опирается на АСМ-измерения профиля жесткости объекта и теорию слабых изгибов стержней [4]. Основную погрешность измерений вызывают неизвестные условия закрепления. Расчеты модуля Юнга мостика, если считать его опертой или защемленной балкой, различаются в 4 раза. Такая неопределенность устраняется [5,6] путем сравнения измеренного профиля с профилем жесткости центрального пролета модельной трехпролетной балки (рис. 1, a, вверху). Если удлинять боковые пролеты, центральный пролет плавно перейдет из защемленного состояния в опертое. Значение $\lambda = L/l$, согласующее теорию и измерение, применяется для корректировки модуля Юнга. На практике могут деформироваться как подвешенный объект, так и подложка. В этом случае полезна модель, когда объект оперт на упругое основание (рис. 1, a, внизу). В этой модели, однако, нет компактной формулы для профиля жесткости [7]. Посредством АСМ на изгиб испытывались не только мостики, но и консоли [3]. На результат измерений также влияют условия закрепления консолей на подложке. Устранить связанную с этим неопределенность значений модуля Юнга консоли было целью настоящей работы.

Вверху на рис. 1, b показана схема подпертой консольной балки (модель I): первый пролет защемлен в точке $x = -L$, оперт в точке $x = 0$; второй пролет, консоль длиной l, оперт в точке $x = 0$, сила F приложена в точке $x = X$, $X \in (0, l]$; модуль Юнга E и момент инерции балки I. Формулу изгиба консоли $z(x)$ в этой статически неопределимой задаче можно получить, применяя метод сложения действия сил [8] (вывод формулы представлен в дополнительных материалах в онлайн-версии статьи). Приведем ее

$$z(x) = F\,\frac{3XLx + 6Xx^2 - 2x^3}{12EI}, \quad x \in [0, X],\ X \in (0, l]. \tag{1}$$

Прямо зависимость (1) в АСМ не проверить, но можно измерить жесткость или обратно пропорциональный ей изгиб (деформацию) консоли в точке нагрузки $x = X$:

$$z(X) = F\,\frac{3LX^2 + 4X^3}{12EI}. \tag{2}$$

Нормируя $z(X)$ на максимум $z(l)$, а X — на длину консоли l, получаем для модели I формулу подгонки

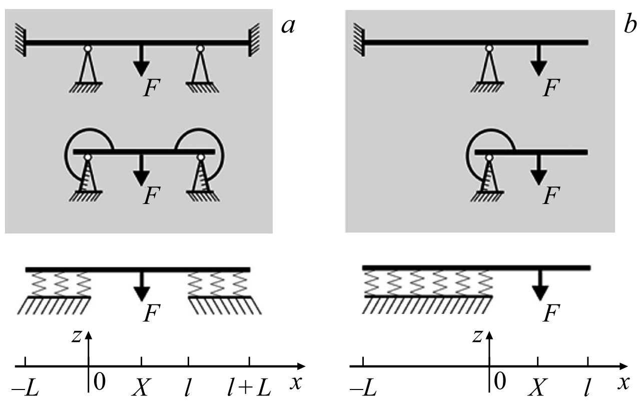

Рис. 1. a — условия закрепления наномостика: схемы трехпролетной балки (вверху) и балки на упругом основании (внизу) рассматривались в [5] и [7] (схемы вверху и в центре — балка на кольцевых пружинах, соответствующих граничным условиям $z^{\mathrm{II}}(0) = 4z^{\mathrm{I}}(0)/L$ и $z^{\mathrm{II}}(l) = -4z^{\mathrm{I}}(l)/L$, — эквивалентны). b — условия закрепления консоли (настоящая работа): модель I — схемы вверху и в центре, модель II — схема внизу.

Функции Крылова

i	Y_i	K_i
1	$Y_1(x) = \cosh x \cos x$	$K_1(x)=\frac{1}{2}(\cosh x+\cos x)$
2	$Y_2(x)=\frac{1}{2}(\cosh x \sin x+\sinh x \cos x)$	$K_2(x)=\frac{1}{2}(\sinh x+\sin x)$
3	$Y_3(x) = \frac{1}{2}\sinh x \sin x$	$K_3(x)=\frac{1}{2}(\cosh x-\cos x)$
4	$Y_4(x)=\frac{1}{4}(\cosh x \sin x-\sinh x \cos x)$	$K_4(x)=\frac{1}{2}(\sinh x-\sin x)$

профиля изгиба к эксперименту

$$\xi_{\mathrm{I}}(\chi) = \frac{4}{4+3\lambda}\chi^3 + \frac{3\lambda}{4+3\lambda}\chi^2, \quad \chi = \frac{X}{l}, \quad \lambda = \frac{L}{l}, \tag{3a}$$

и, подставляя в (2) $X = l$, выражения для расчета модуля Юнга E

$$E = \frac{F}{z(l)}\frac{l^3}{3I}\frac{4+3\lambda}{4} = E_0\Phi_{\mathrm{I}},$$

$$\Phi_{\mathrm{I}} = \frac{4+3\lambda}{4}, \quad E_0 = \frac{F}{D^{\max}}\frac{64l^3}{3\pi d^4}. \tag{3b}$$

Здесь введены модуль Юнга E_0 жестко фиксированной консоли, максимальная деформация $D^{\max} = z(l)$, фактор коррекции Φ_{I}, $I = \pi d^4/64$ для цилиндрической балки с диаметром d.

Схема модели I эквивалентна консоли на кольцевой пружине (рис. 1, b, в центре). Момент сил EIz^{II} [4], созданный пружиной, и угол отклонения консоли z^{I} линейно связаны. Изгиб такой консоли определяется решением уравнения $z^{\mathrm{IV}} = 0$ с граничными условиями $z(0) = 0$, $z^{\mathrm{II}}(0) = 4z^{\mathrm{I}}(0)/L$, $z^{\mathrm{II}}(X) = 0$, $z^{\mathrm{III}}(X) = -F/EI$. Несложно убедиться (см. также дополнительные материалы в онлайн-версии статьи), что решением будет формула (1).

Внизу на рис. 1, b показана схема балки на упругом основании с выносной консолью (модель II): первый пролет на упругом основании $x \in [-L, 0]$, коэффициент постели k_W; второй пролет ($x \in [0, l]$) подвешен. В общем виде изгиб первого пролета [9] задается линейной комбинацией $z_1(x)$ функций Крылова Y_i (см. таблицу), а изгиб консоли — полиномом $z_2(x)$:

$$z_1(x) = \sum_{i=1}^{4} A_i Y_i(\beta x), \ \beta = \sqrt[4]{\frac{k_W}{4EI}} = \sqrt[4]{\frac{16k_W}{\pi E}}\, d^{-1},$$

$$z_2(x) = \sum_{i=0}^{3} a_i x^i. \tag{4}$$

Для I в (4) использован момент инерции сечения цилиндрической балки с диаметром d.

Был определен (см. дополнительные материалы в онлайн-версии статьи) аналитический вид $z_1(x)$ и $z_2(x)$ для граничных условий $z_1^{\mathrm{I}}(-L) = z_1(-L) = 0$, $z_1^{\mathrm{II}}(0) = z_2^{\mathrm{II}}(0)$, $z_1^{\mathrm{I}}(0) = z_2^{\mathrm{I}}(0)$ и $z_1(0) = z_2(0)$, $z_2^{\mathrm{III}}(X) = -F/EI$ и $z_2^{\mathrm{II}}(X) = 0$.

Основные соотношения модели II:
формула подгонки к эксперименту

$$\xi_{\mathrm{II}}(\chi) = \big[3K_4(2\beta_l\Lambda) + 6K_3(2\beta_l\Lambda)(\beta_l\chi) + 6K_2(2\beta_l\Lambda)(\beta_l\chi)^2 + 2\big(K_1(2\beta_l\Lambda) - 1\big)(\beta_l\chi)^3\big]\big[3K_4(2\beta_l\Lambda) + 6K_3(2\beta_l\Lambda)\beta_l + 6K_2(2\beta_l\Lambda)\beta_l^2 + 2\big(K_1(2\beta_l\Lambda) - 1\big)\beta_l^3\big]^{-1},$$

$$\Lambda = L/l, \quad \beta_l = \beta l; \tag{5a}$$

фактор коррекции

$$\Phi_{\mathrm{II}} = 1 + \frac{3K_4(2\beta_l\Lambda) + 6K_3(2\beta_l\Lambda)\beta_l + 6K_2(2\beta_l\Lambda)\beta_l^2}{2\big(K_1(2\beta_l\Lambda) - 1\big)\beta_l^3},$$

$$E = E_0\Phi_{\mathrm{II}}. \tag{5b}$$

Функции Крылова K_i приведены в таблице.

В моделях I и II по одному параметру подгонки: λ (см. (3a)) и β_l (см. (5a)); параметр Λ в каждом испытании известен. Фактор Φ_{I} может быть бесконечным и не зависит от жесткости подложки. Фактор Φ_{II} большой на мягких (β_l мал) и ~ 1 на твердых подложках. Можно ожидать, что модель I будет завышать значения модуля Юнга по сравнению с моделью II.

АСМ-методика испытаний подвешенного объекта на изгиб (модели I и II) были применены для определения модуля Юнга наносвитков состава $MgNi_2Si_2O_5(OH)_4$. Из наносвитков, полученных методом гидротермального синтеза [10], была приготовлена суспензия в изопропаноле, капля которой наносилась и высыхала на кремниевой тестовой решетке TGZ2 (НТ-МДТ СИ, Россия). Образцы исследовались в режиме АСМ PeakForce QNM прибора BioScope Catalyst (Bruker, США). Кроме деформации детектировались сигналы топографии и ошибки пиковой силы, которые нужны для корректировки значений деформации [6] с учетом вклада от проскальзывания АСМ-зонда на наклонных участках образца [11]. АСМ-данные обрабатывались в программе Gwyddion 2.55.

Из изображения скорректированной деформации извлекались два профиля вдоль наносвитка [5]. Длиной первого профиля считалась подвешенная часть наносвитка на изображении топографии, длина второго определялась по области ненулевой деформации. Нормированные по вертикали и горизонтали профили анализировались по моделям I и II для консолей и по алгоритму [5] для мостиков с подгоночной зависимостью

$$\xi(\chi) = 4^3(\chi-\chi^2)^3\frac{2+\lambda}{(1+2\lambda)(2+3\lambda)} + 4^2(\chi-\chi^2)^2\frac{6\lambda(1+\lambda)}{(1+2\lambda)(2+3\lambda)}, \tag{6a}$$

выражениями для фактора коррекции Φ и модуля Юнга E

$$\Phi = \frac{4\lambda+2}{\lambda+2}, \ E_{CB} = \frac{F}{D^{\max}}\frac{l^3}{3\pi d^4}, \ E = E_{CB}\Phi, \tag{6b}$$

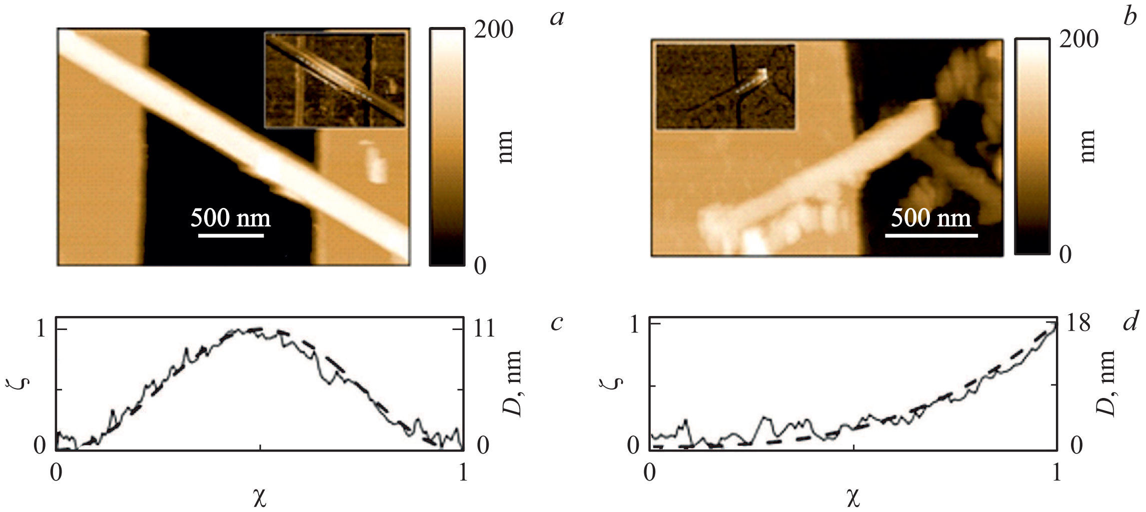

Рис. 2. АСМ-данные по высоте рельефа на участках TGZ2 с наносвитками $MgNi_2Si_2O_5(OH)_4$, образующими мостик (*a*) и консоль (*b*) (на вставках показаны соответствующие данные для сигнала скорректированной деформации D; в обоих случаях перепад сигнала 0–20 nm, профили D извлекались вдоль пунктирной линии), и нормированные профили $\xi(\chi)$ мостика (*c*) и консоли (*d*). Параметры визуализации: жесткость кантилеверов FMG01 равна 2.4 (*a, c*) и 3.6 N/m (*b, d*); частота и амплитуда вертикальных осцилляций зонда — 1 kHz и 150 nm; частота строчной развертки — 0.3 Hz; пиковая сила $F = 80$ (*a, c*) и 15 nN (*b, d*). На части *a* длина пролета мостика $l = 1701$ nm; на части *b* длина консоли $l = 417$ nm, а длина неподвешенной части балки $L = 859$ nm.

E_{CB} — модуль Юнга в случае защемленной балки, $\chi = X/l$ и $\lambda = L/l$ (см. рис. 1, *a*).

Из двух профилей деформации оставляли профиль с лучшей подгонкой (меньшей невязкой) кривыми (3a), (5a) или (6a). За внешний диаметр наносвитка d была взята средняя высота неподвешенной части. Подставляя параметр подгонки, размеры подвешенной части, измеренное значение $F/D^{\max}$ в (3b), (5b) либо в (6b), получали искомую величину E.

На рис. 2 приведен пример АСМ-данных для мостика и консоли. Модуль Юнга мостика составил $E = 134$ GPa при параметре подгонки $\lambda = 0.42$, факторе коррекции $\Phi = 1.52$ ($l = 1701$ nm, $d = 81$ nm, $F/D^{\max} = 7.2$ N/m). Результаты анализа данных консоли по модели II: $E = 63$ GPa, $\beta_l = 5.47$, $\Phi_{\mathrm{II}} = 1.66$ ($l = 417$ nm, $d = 57$ nm, $\Lambda = 2.06$, $F/D^{\max} = 0.81$ N/m). Результаты для нее же по модели I: $E = 63$ GPa, $\lambda = 0.87$, $\Phi_{\mathrm{I}} = 1.65$. Такое совпадение модулей Юнга было случайным.

Большим β_l в модели II и малым λ в модели I соответствуют изгибы консоли по закону χ^3. Чаще наблюдались сильные отклонения от χ^3. Из 18 консолей, согласно модели I, пять изгибались по закону χ^2, имея бесконечное Φ_{I}. Средние значение по оставшимся 13 консолям $E = 496 \pm 1057$ GPa ($\Phi_{\mathrm{I}} = 7.42 \pm 13.30$). Для 12 исследованных мостиков $E = 134 \pm 148$ GPa ($\Phi = 1.52 \pm 0.56$), что меньше в ~ 4 раза. Напротив, хорошее согласие с модулем Юнга мостиков дал анализ всех 18 консолей по модели II: $E = 109 \pm 86$ GPa ($\Phi_{\mathrm{II}} = 3.05 \pm 1.15$). Поэтому в испытаниях консолей предпочтителен анализ по модели II.

Рассмотрим k_W — связь погонной силы и смещения упругого основания в модели II. По 18 испытаниям среднее значение $(\beta_l d/l)^4 = 0.072$. Согласно (4), $(\beta_l d/l)^4 = 16k_W/\pi E$ и $k_W = 0.014E$. Жесткий цилиндр, наносвиток длиной L, вдавливается на глубину z_i в мягкую подложку силой F_i: $F_i/L \approx [\pi E_S/4(1-\nu_S^2)]z_i$ [12], E_S и ν_S — модуль Юнга и коэффициент Пуассона подложки. Отсюда $E_S \approx k_W = 0.014E \approx 2$ GPa (E — модуль Юнга наносвитка). У выступов решетки SiO_2 TGZ2 модуль Юнга 70 GPa, поэтому значение E_S, по-видимому, характеризует загрязнения решетки и наносвитков.

В заключение отметим, что предложена улучшенная АСМ-методика испытаний подвешенного объекта на изгиб, учитывающая как он закреплен на подложке. Изучены две модели условий закрепления консолей. Согласованный с модулем Юнга мостиков результат достигается только для модели балки на упругом основании с выносной консолью.

Благодарности

Авторы благодарят А.А. Красилина за предоставление и подготовку к АСМ-исследованиям образцов синтетических наносвитков состава $MgNi_2Si_2O_5(OH)_4$ и М.Б. Бабенкова за помощь в расчетах.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00151).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J.-P. Salvetat, A.J. Kulik, J.-M. Bonard, G.A.D. Briggs, T. Stöckli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N.A. Burnham, L. Forró, Adv. Mater., **11** (2), 161 (1999). DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199902)11:2<161::AID-ADMA161 >3.0.CO;2-J

[2] S. Cuenot, S. Demoustuer-Champagne, B. Nysten, Phys. Rev. Lett., **85** (8), 1690 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.1690

[3] A. Kis, *Mechanical properties of mesoscopic objects,* PhD thesis (EPFL, Lausanne, 2003).

[4] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Theory of elasticity* (Pergamon, Oxford, 1970), p. 89.

[5] A.V. Ankudinov, Semiconductors, **53** (14), 1891 (2019). DOI: 10.1134/S1063782619140021

[6] M.M. Khalisov, V.A. Lebedev, A.S. Poluboyarinov, A.V. Garshev, E.K. Khrapova, A.A. Krasilin, A.V. Ankudinov, Nanosyst: Phys., Chem., Math., **12** (1), 118 (2021). DOI: 10.17586/2220-8054-2021-12-1-118-127

[7] D. Gangadean, D.N. McIlroy, B.E. Faulkner, D.E. Asto, Nanotechnology, **21**, 225704 (2010). DOI: 10.1088/0957-4484/21/22/225704

[8] С.П. Тимошенко, *Сопротивление материалов: элементарная теория и задачи* (Наука, М., 1965), т. 1, с. 155.

[9] А.Н. Крылов, *О расчете балок, лежащих на упругом основании* (АН СССР, Л., 1931), с. 24.

[10] E.K. Khrapova, V.L. Ugolkov, E.A. Straumal, S.A. Lermontov, V.A. Lebedev, D.A. Kozlov, T.S. Kunkel, A. Nominé, S. Bruyere, J. Ghanbaja, T. Belmonte, A.A. Krasilin, ChemNanoMat, **7** (3), 257 (2021). DOI: 10.1002/cnma.202100018

[11] А.В. Анкудинов, М.М. Халисов, ЖТФ, **90** (11), 1951 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.11.49989.117-20 [A.V. Ankudinov, M.M. Khalisov, Tech. Phys., **65** (11), 1866 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220110031].

[12] V.L. Popov, *Contact mechanics and friction: physical principles and applications* (Springer, Germany, 2017), p. 57. DOI: 10.1007/978-3-662-53081-8_18