

УДК 530.1

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛЫ АДГЕЗИИ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЬЮ ЗОНДА
И ПОВЕРХНОСТЬЮ ОБРАЗЦА С УЧЕТОМ ЕЕ НАНОРЕЛЬЕФА*****Кравчук Александр Степанович**

д-р физ.-мат. наук

Белорусский государственный университет, Минск (Беларусь)

Чижик Сергей Антонович

д-р тех. наук

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси
Минск (Беларусь)**Рымуза Зыгмунт**

д-р тех. наук

Институт микромеханики и фотоники, Варшава (Польша)

Кузнецова Татьяна Анатольевна

канд. тех. наук

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси
Минск (Беларусь)*author@apriori-journal.ru*

Аннотация. Совокупность гипотез и методик теоретического определения атом-атомного взаимодействия или взаимодействия типа «поверхность-поверхность», сложившаяся в литературе в настоящее время довольно противоречива. Необходимо подчеркнуть, что до настоящего времени не было даже попыток учесть наногеомерию твердого тела при расчете Ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия твердых тел. В работе впервые представлена методика учета случайного рельефа взаимодействующих поверхностей на наноуровне на основе сведения адгезионного взаимодействия двух поверхностей к взаимодействию точечных зарядов с усредненными по нанорельефу и геометрии зонда параметрами. Предложено так же измерять силу адгезии в долях напряженности поля, создаваемого кремниевым зондом с кремниевой поверхностью. Теоретически определены нормальная и касательная составляющие силы адгезии между индентором и шероховатой поверхностью.

Ключевые слова: адгезия поверхностей; точечный электростатический заряд; напряженность электростатического поля.

* Исследования выполнены в соответствии с проектом Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Ф13К-066 от 16.04.2013.

DEFINITION OF ADHESION FORCE BETWEEN THE SURFACE OF THE PROBE AND SURFACE OF THE SAMPLE TAKING INTO ACCOUNT ITS NANORELIEF

Kravchuk Alexander Stepanovich

doctor of physical and mathematical sciences
Belarusian State University, Minsk (Belarus)

Chizhik Sergey Antonovich

doctor of engineering sciences
A.V. Luikov heat and mass transfer institute, Minsk (Belarus)

Rymuza Zygmunt

doctor of engineering sciences
Institute of Micromechanics and Photonics, Warsaw (Poland)

Kuznetsova Tatyana Anatolievna

candidate of engineering sciences
A.V. Luikov heat and mass transfer institute, Minsk (Belarus)

Abstract. Set of hypotheses and methods of theoretical determination of atom-atom interaction or interaction such as "surface-to-surface" (both surface necessarily flat and smooth), established in the literature is now quite contradictory. It should be emphasized that so far there was not even attempt to take into account the nano-geometry of solid surface when calculating the Van-der-Waals interaction of solids. For the first time the technique of accounting random topography of the interacting surfaces at the nano level, based on reduction of the adhesive interaction between the two surfaces to interaction of two point charges model which takes into account parameters averaged over nanorelief and probe geometry. Invited as well to measure the adhesion force in parts of the field strength generated by the silicon probe with a silicon surface. Theoretically determined normal and tangential component of the adhesion force between indenter and rough surface of sample.

Key words: adhesion surfaces; point electrostatic charge; intensity of electrostatic field.

Введение. Поверхности взаимодействующих твердых тел обычно покрыты пленками, возникающими в результате физической адсорбции, и сближаются на расстояние, при котором возможны в общем случае межмолекулярные и межатомные взаимодействия. Сила сопротивления движению, обусловленная этим взаимодействием, называется молекулярной (адгезионной) составляющей силы трения [1].

Под адгезией в широком смысле понимается группа взаимодействий: от простого схватывания чистых металлов и твердых поверхностей до разнообразнейших явлений их соединения с помощью промежуточного слоя, содержащего твердые растворы, химические соединения или различные гетерогенные структуры [2]. Возможность реализации межмолекулярных связей и их эффективность определяется не только физическими и химическими свойствами материалов, но и величиной зазора, разделяющего тела в зоне контакта.

Адгезионная составляющая при наноизмерениях. Нормальная сила адгезии. В современной литературе сложилось совершенно противоречивое теоретическое понимание сил, определяющих Ван-дер-ваальсовое взаимодействие зонда АСМ и поверхности взаимодействующих тел.

Следует отметить работу Лондона [3; 4] 30-х годов прошлого века, где впервые была получена элементарная формула, описывающая взаимодействие двух атомов на большом расстоянии и с появлением которой началось изучение атом-атомного взаимодействия. Затем следует упомянуть работу М.Е. Лифшица [5], в которой фактически рассматривалось электростатическое поле, создаваемое идеальным плоским конденсатором. При этом делалось предположение, что пластины конденсатора представляют из себя границы двух взаимодействующих тел с множеством атомов-зарядов, притягивающих друг друга. В работе Л.Н. Канторовича [6] рассматривались две системы сосредоточенных источников электростатического поля: одна система относилась к одно-

му телу, а другая – к другому телу. Однако в этой работе скрыто противоречие, т.к. только атомы, находящиеся на поверхности твердого тела могут иметь неуравновешенный электростатический потенциал.

Основное противоречие существующих методик теоретического определения атом-атомного взаимодействия и экстраполяции данных результатов на взаимодействия типа «поверхность–поверхность» (обе поверхности обязательно плоские и ровные) заключается в следующем. Если остановиться на формуле Лондона [3; 4], то она не учитывает стандартного потенциала электромагнитного поля двух точечных зарядов, который обязательно будет у атомов, расположенных на взаимодействующих поверхностях. Если же, как в более поздних работах, в формуле Лондона аддитивно учесть дополнительно электростатический заряд атомов [7] на поверхностях твердых тел, то это приводит к тому, что при анализе порядков малости аддитивных компонент получится, что в вычислительном плане учесть что-либо кроме электромагнитного потенциала двух сосредоточенных зарядов не возможно.

Необходимо подчеркнуть, что до настоящего времени не было даже попыток учесть наногеометрию твердого тела при расчете Ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия твердых тел.

Потенциальная энергия нормального взаимодействия поверхности твердого тела с поверхностью индентора с учетом наногеометрии. К сожалению, измерить непосредственно потенциал поверхности в физических единицах не представляется возможным. Ниже будет показано, что необходимо найти потенциал двух взаимодействующих тел (исследуемого и индентора) с чистыми поверхностями из одного и того же чистого (в смысле химического состава) материала, выбранного в качестве эталона. И далее перейти к измерению потенциала других поверхностей твердых тел в долях от поверхностного потенциала эталона.

Выберем элемент шероховатой поверхности $w(x, y)$ твердого тела площадью $dx'dy'$. Пусть этот элемент имеет координаты (x', y', z') (где $z' = w(x', y')$). Определим приращение потенциала электростатического поля в воздухе, создаваемого зарядом элемента поверхности площадью $dx'dy'$ в точке пространства (x, y, z) , находящейся на некотором удалении:

$$d^2\varphi_w = k \cdot \frac{Q_w dx'dy'}{\sqrt{(z - w(x', y'))^2 + (x - x')^2 + (y - y')^2}}, \quad (1)$$

где Q_w – подлежащая определению электростатическая константа поверхности исследуемого образца материала, $k = 9 \cdot 10^9 \frac{H \cdot M^2}{Kл^2}$ – константа закона Кулона. Константа Q_w имеет размерность поверхностной плотности заряда ($Kл/м^2$). Кроме того, будем обозначать через S_w проекцию поверхности $w(x, y)$ на плоскость XOY .

Пусть $u(x, y)$ – уравнение поверхности индентора, с помощью которого производится измерение потенциала поверхности образца. Очевидно, что $u(x^*, y^*) > w(x^*, y^*) \quad \forall (x^*, y^*) \in S_u(x, y)$, где $S_u(x, y)$ – проекция поверхности $u(x, y)$ на плоскость XOY . Очевидно, что $S_u(x, y) \subset S_w$.

Определим суммарный по проекции $S_u(x, y)$ потенциал шероховатой поверхности образца в направлении индентора ($z > w(x, y)$):

$$\varphi_w(x, y, z) = k \cdot \iint_{S_u(x, y)} \frac{Q_w}{\sqrt{(z - w(x', y'))^2 + (x - x')^2 + (y - y')^2}} dx'dy', \quad (2)$$

где $|S_u|$ – площадь $S_u(x, y) \quad \forall (x, y)$.

Аналогично (2) определим суммарный потенциал поверхности индентора в направлении образца ($u(x, y) > z$):

$$\varphi_u(x, y, z) = k \cdot \iint_{S_u(x, y)} \frac{Q_u}{\sqrt{(z - u(x', y'))^2 + (x - x')^2 + (y - y')^2}} dx'dy' \quad (3)$$

где Q_u – известная электростатическая константа материала поверхности индентора.

Т.к. Q_w и Q_u имеют размерность поверхностной плотности заряда, получаем, что суммарный заряд, действующий на индентор со стороны поверхности образца, равен $\iint_{S_u(x,y)} Q_w dx dy = Q_w \cdot |S_u|$, и наоборот суммарный заряд, действующий на поверхность образца со стороны поверхности индентора, равен $\iint_{S_u(x,y)} E_u dx' dy' = Q_u \cdot |S_u|$. Тогда потенциальная энергия U взаимодействия двух поверхностей в точке (x, y) будет определяться равенством [3; 6]:

$$\begin{aligned}
 U(x, y) = \frac{k}{2} & \left(\iint_{S_u(x,y)} \frac{Q_w}{\sqrt{(u(x', y') - w(x', y'))^2 + (x - x')^2 + (y - y')^2}} dx' dy' \cdot Q_u \cdot |S_u| + \right. \\
 & \left. + \iint_{S_u(x,y)} \frac{Q_u}{\sqrt{(u(x', y') - w(x', y'))^2 + (x - x')^2 + (y - y')^2}} dx' dy' \cdot Q_w \cdot |S_u| \right) = \\
 & = k \frac{Q_w \cdot Q_u \cdot |S_u|^2}{\langle R_u(x, y) \rangle}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

где $\langle R_u(x, y) \rangle = |S_u| \cdot \left[\iint_{S_u(x,y)} \frac{1}{\sqrt{(u(x', y') - w(x', y'))^2 + (x - x')^2 + (y - y')^2}} dx' dy' \right]^{-1}$.

Нормальная компонента Ван-дер-ваальсовой силы взаимодействия шупа и шероховатой поверхности. Известно [6], что нормальную силу (в данном случае вдоль OZ) взаимодействия двух поверхностей можно определить:

$$F_z(x, y) = -\frac{\partial U(x, y)}{\partial \langle R_u \rangle} = k \frac{Q_w \cdot Q_u \cdot |S_u|^2}{\langle R_u(x, y) \rangle^2} \tag{5}$$

Предполагая, что при калибровке прибора используются одинаковые материалы (например, кремний у зонда и кремний в исследуемой поверхности образца), то получаем значение нормальной к плоскости XOY электростатической силы:

$$F_z(x, y) = k \frac{Q_u^2 \cdot |S_u|^2}{\langle R_u(x, y) \rangle^2} \tag{6}$$

Полагая при калибровке, что для кремния суммарный заряд активной поверхности $Q_u \cdot |S_u| = 1$ для выбранного индентора, то при дальнейших измерениях можно получить значения суммарного заряда $Q_w \cdot |S_w|$ поверхностей других материалов в долях от заряда активной поверхности кремния (6), в том числе для гетерогенных материалов, площадь включений которых значительно превосходит площадь $|S_u|$ вершины щупа.

Если даны две шероховатые поверхности $w_1(x, y)$ и $w_2(x, y)$ одинакового размера проекции $|S_w|$ на плоскость XOY с характерными для их материалов плотностями зарядов поверхности Q_1 и Q_2 , то суммарная сила взаимодействия двух поверхностей вдоль OZ двух шероховатых поверхностей с учетом (4), (5) будет определяться формулой:

$$\langle F_z \rangle = -\frac{\partial U(x, y)}{\partial \langle R_w \rangle} = \frac{Q_1 \cdot Q_2 \cdot |S_w|^2}{\langle R_w \rangle^2}, \quad (7)$$

где $\langle R_w \rangle = |S_w| \left[\iint_{S_w} \frac{1}{\sqrt{(u(x', y') - w(x', y'))^2 + (x - x')^2 + (y - y')^2}} dx' dy' \right]^{-1}$.

Таким образом, из (5)-(7) можно сделать следующий вывод. Если взять два шероховатых образца известной площади $|S_w|$ и индентор из одного и того же материала (например, из кремния). Полагая, что при взаимодействии двух шероховатых образцов площадью $|S_w|$, например, из кремния $Q_1 = Q_2 = 1$, то из (7) получаем калибровочную силу, соответствующую единичной плотности заряда на взаимодействующих поверхности. Сравнивая величину нормальной силы, полученной для двух шероховатых образцов с известной площадью взаимодействия $|S_w|$, с силой (6), полученной при взаимодействии индентора (также из кремния) и одной из шероховатых поверхностей, использованных на предыдущем этапе, можно получить значение $|S_u|$ – значение активной площади индентора выбранной конкретной конструкции. Далее можно с использованием (5) проводить исследования плотности поверхностного заряда образцов

из других, в том числе гетерогенных материалов, площадь включений которых значительно превосходит площадь $|S_u|$ вершины щупа.

Оценка касательной компоненты Ван-дер-ваальсовой силы взаимодействия щупа и шероховатой поверхности с учетом наногеометрии. Адгезионная составляющая коэффициента трения. Дифференцируя (4) по x и y , получаем касательные компоненты Ван-дер-ваальсовой силы взаимодействия между поверхностями $u(x, y)$ индентора и $w(x, y)$ образца в точке (x, y) :

$$F_x(x, y) = -\frac{\partial U(x, y)}{\partial x} = k \cdot \frac{Q_w \cdot Q_u \cdot |S_u|^2}{\langle R_u(x, y) \rangle^2} \frac{\partial}{\partial x} R_u(x, y), \quad (8)$$

$$F_y(x, y) = -\frac{\partial U(x, y)}{\partial y} = k \cdot \frac{Q_w \cdot Q_u \cdot |S_u|^2}{\langle R_u(x, y) \rangle^2} \frac{\partial}{\partial y} R_u(x, y).$$

Очевидно, что если константы Q_u , $|S_u|$ и Q_w определены на предыдущем шаге по формулам (5)-(7) для нормальной к плоскости XOY компоненты силы адгезии, то (8) вычисляется и экспериментально проверяется достаточно просто.

Выводы. В работе впервые предлагается методика учета случайного рельефа взаимодействующих поверхностей на наноуровне на основе сведения адгезионного взаимодействия двух поверхностей к взаимодействию точечных зарядов с усредненными по нанорельефу и геометрии зонда параметрами. Предложено так же измерять силу адгезии в долях напряженности поля, создаваемого кремниевым зондом с кремниевой поверхностью. Определены нормальная и касательная составляющие силы адгезии между индентором и шероховатой поверхностью.

Список использованных источников

1. Справочник по триботехнике / под ред. М. Хебды, А.В. Чичинадзе. В 3-х т. Т. 1. Теоретические основы. М., 1989. 400 с.
2. Любарский И.М., Палатник Л.С. Металлофизика трения. М., 1976. 176 с.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. В 10 т. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М., 2004. 800 с.
4. Leite F.L., Bueno C.C., Da Róz A.L., Ziemath E.C., Oliveira O.N. Jr. Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy // Int. J. Molecular Science. 2012. V. 13. № 10. PMID: PMC3497299.
5. Лифшиц М.Е. Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1955. Т. 29. Вып. 1 (7). С. 94-110.
6. Kantorovich L.N., Livshits A.I., Stoneham M. Electrostatic energy calculation for the interpretation of scanning probe microscopy experiments // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. № 12. P. 795-814.
7. Метод атом-атомных потенциалов. Квантохимические расчеты [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/kv/15.html>