

УДК 620.3 (076.5)

МИКРОЗОНДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИЛЫ АДГЕЗИИ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Кузнецова Т.А., Чижик Н.В., Ширяева Т.И.

Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь

Представлены результаты использования метода атомно-силовой микроскопии в режиме силовой спектроскопии для определения значения сил адгезии между поверхностью наконечника микрозонда, выполненного из частицы титанового порошка диаметром 67 мкм, и поверхностями вакуумных покрытий из Au, Ti, Al, TiN, а также компактных полированных поверхностей из Al, Ti, нержавеющей стали. (E-mail: kuz06@mail.ru)

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, зонд, наконечник.

Введение

Адгезионные силы являются определяющими при работе устройств микросистемной техники, функционировании биологических систем, определяют прочность композиционных материалов и дисперсных систем. Адгезия зависит от природы контактирующих тел, свойств их поверхностей и площади контакта. В микросистемах их величина может составлять до 10^{-6} – 10^{-9} Н.

Методом, позволяющим оценить силовое воздействие в диапазоне от пико- до микро-ньютон в диапазоне от пико- до микро-ньютон при размере пятна контакта от десятков до сотен нанометров, соизмеримом с деталями сопряжений микроэлектромеханических систем, является атомно-силовая микроскопия (АСМ) [1–3]. Адгезионные силы определяют процессы самоорганизации наночастиц и самосборки микросистем, как технических, так и биологических. Силы адгезии с использованием АСМ измеряют для бактерий и биологических клеток [4, 5], наночастиц [6, 7], полимерных материалов и пленок [8], функциональных пленок [9, 10], искусственных и натуральных биоматериалов [11], поверхностей микроэлектроники [12]. Поскольку каждое исследование уникально по условиям эксперимента, распространять опубликованные данные на другие объекты нельзя.

Значения адгезии определяются в режиме силовой спектроскопии методом прямых измерений величины отклонения консоли при нару-

шении адгезионного контакта [1–3]. Разрешение АСМ в таких измерениях определяет жесткость используемого кремниевого зонда толщиной 1–2 мкм и длиной сотни микрометров [13].

В этом случае одним из двух контактирующих тел является острие зонда АСМ. Особенностью данных методик является то, что состав поверхности АСМ-зонда, как правило, ограничивается кремнием либо материалами нанесенных на кремний тонких покрытий (TiN, Pt, Au, CoCr) для специальных приложений (магнито-силовая микроскопия, проводящая АСМ и т.д.). Площадь контакта ограничена радиусом зонда и составляет десятки нанометров. В последние годы начали применять закрепление на зонде АСМ частицы, моделирующей одну из контактирующих поверхностей [4–12]. Чаще всего используются коллоидные частицы [14]. Однако при воспроизведении в АСМ-эксперименте машиностроительных и инструментальных материалов, использование коллоидных частиц, полученных химическим методом, не отражает фазовый состав таких материалов, в процессе получения которых обязательно имеются операции плавления и кристаллизации. Существенно расширить возможности метода позволяет использование в качестве наконечников для АСМ-зонда частиц порошков, традиционно являющихся сырьем для изготовления деталей в порошковой металлургии. Диапазон свойств (химических, механических, адгезионных, магнитных и др.) выпускаемых по-

рошковых материалов чрезвычайно широк, что позволяет воспроизводить требуемую пару контактирующих материалов не только по химическому, но и по фазовому составу. По масштабу такие частицы попадают в диапазон «микро», что значительно расширяет площадь контактного воздействия на поверхность образца. Это позволяет увеличить точность определения адгезионных сил.

Целью данной работы являлось изготовление зондов на основе частиц титанового порошка ВТ1-0 на кремниевых консолях и их использование для определения адгезионных сил и удельной поверхностной энергии, применяя методику силовой спектроскопии на поверхностях Si, Al, Ti, Au.

Методика эксперимента

В качестве материалов наконечников были взяты частицы порошка титана марки ВТ1-0 сферической формы диаметром 60–80 мкм. Частицы закрепляли на кремниевых консолях стандартных зондов под микроскопом МБС-10 с использованием эпоксидной смолы и отвердителя на основе полимеркаптана. Закрепление тита-

новых частиц производилось на уже обработанных затупленных зондах. Была изготовлена опытная партия зондов на кремниевых консолях в количестве 20 штук (рисунок 1). Использовались как балочные (рисунок 1а), так и V-образные кремниевые консоли шириной около 35 мкм и толщиной около 2 мкм (рисунок 1б). Для первоначального контроля качества зонда использовали сканирующую электронную микроскопию. Такой способ контроля позволяет заранее выявлять морфологию поверхности наконечника зонда. В данных зондах на отдельных участках поверхности частиц выявлена дендритная микроструктура (рисунок 1в). Окончательным способом контроля являлась установка зонда в АСМ модели НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Республика Беларусь) и испытания в режиме силовой спектроскопии. Кремниевые консоли со сферическими титановыми частицами испытывались в режиме силовой спектроскопии с регистрацией кривых «подвода-отвода» при определении адгезионных сил к поверхностям термонапыленной пленки Al толщиной 100 нм, компактного Al, пленки Au толщиной 40 нм, Si [100], пленки Ti толщиной 100 нм, компактного Ti, покрытия TiN толщиной 3 мкм, нержавеющей стали X18H10T.

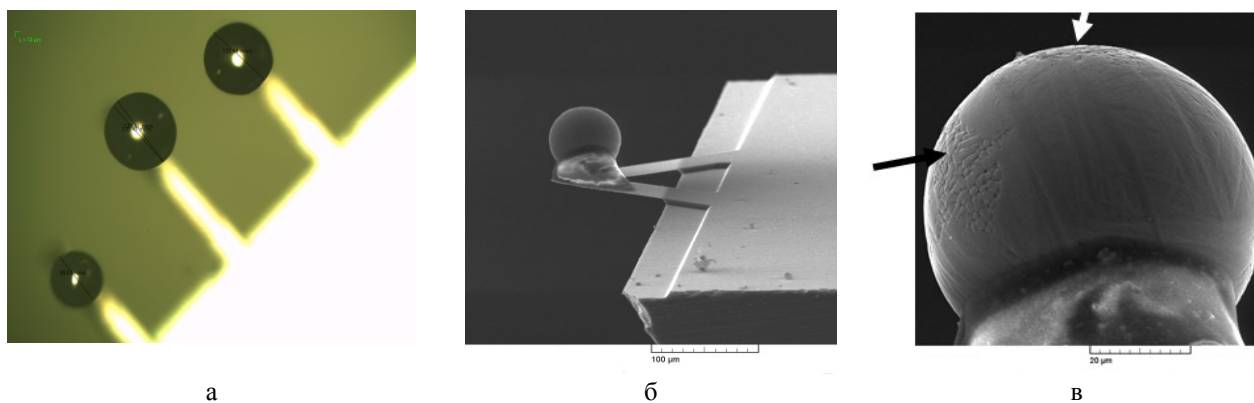


Рисунок 1 – Микрозонды со сферическими частицами ВТ1-0 на кремниевых консолях различных типов: а – оптическое изображение зондов с балочными консолями жесткостью 0,03, 0,05 и 0,08 Н/м, (x400); б – изображение зонда с V-образной консолью жесткостью 48 Н/м, (x500), полученное методом сканирующей электронной микроскопии; в – поверхность частицы с дендритными участками (стрелки)

АСМ измеряет отклонение зонда как функцию сближения с исследуемой поверхностью. На начальной стадии расстояние между иглой и поверхностью большое и между ними нет взаимодействия. Когда игла приближается к поверхности, силы Ван-дер-Ваальса начинают изгибать кантилевер. В определенной точке, когда силы притяжения будут достаточно большими, игла делает

скачок к поверхности. Дальнейшее движение поверхности в контакте с иглой вызывает прогиб консоли в противоположном направлении. Когда движение идет в обратную сторону, благодаря силам адгезии игла прилипает к поверхности и после точки нулевого изгиба. В конце концов упругая консоль отскочит от поверхности и потеряет с ней контакт. Сила, требуемая чтобы оторвать иглу от

поверхности, соответствует силе адгезии и вычисляется по закону Гука. Сила адгезии определялась по отклонению консоли при отводе от поверхности на кривой отвода зонда, умножая величину отклонения (*Defl*) на жесткость консоли *k*: $F = k \cdot Defl$. Жесткость кремниевой консоли составила 48 Н/м. На рисунке 2 представлены экспериментальные данные для определения сил адгезии при использовании зонда с наконечником из частицы ВТ1-0 на V-образной кремниевой консоли – зависимости изгиба консоли от сближения зонда с образцом.

Дополнительно рассчитывалась работа адгезии, равная удельной энергии, отнесенной к единице площади контакта, необходимой для разрыва контакта наконечника и исследуемых поверхностей. Удельная поверхностная энергия (работа адгезии) определялась согласно теории Дерягина–Муллера–Топорова для контакта жестких материалов по формуле [15, 16]:

$$\gamma = F_a / (2\pi R), \quad (1)$$

где F_a – сила адгезионного взаимодействия между наконечником зонда и поверхностью, Н; R – радиус наконечника зонда, м.

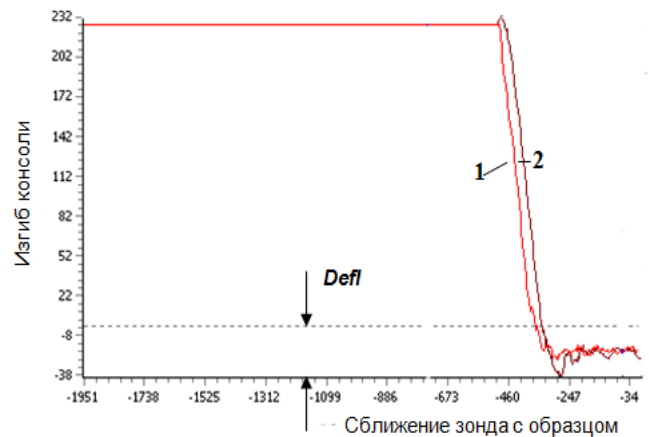
Для определения реальной площади пятна контакта сканировали зондом тестовую решетку TGT, предназначенную для определения радиуса закругления острия.

Результаты и их обсуждение

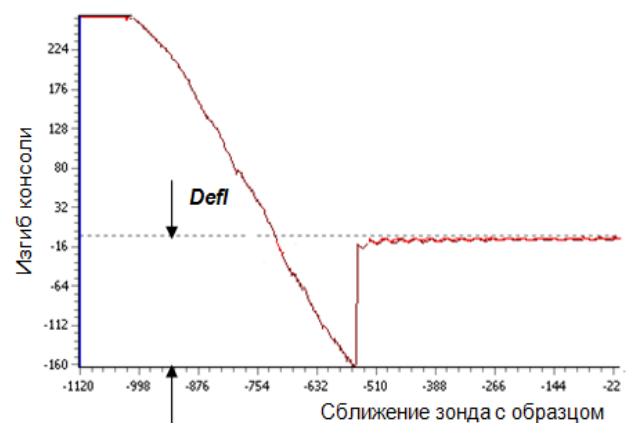
В ходе исследований пришлось отказаться от дальнейшего применения зондов на балочных консолях типа CSC38 из-за слишком большой силы адгезии по отношению к жесткости консоли на вышеперечисленных поверхностях.

Значения адгезионных сил, полученные с использованием зонда из сферической титановой частицы на V-образной консоли, составили $0,8\text{--}3,9 \cdot 10^{-6}$ Н. Радиус поверхности контакта, полученный при сканировании зондами решетки TGT, составил около 300 нм. Работа адгезии, необходимая для разрыва контакта исследуемых поверхностей в данных контактных парах, составила от 0,45 до 2,07 Дж/м². Из всех испытанных материалов наибольшее значение адгезионных сил определено между титановым наконечником и золотой пленкой – $3,9 \cdot 10^{-6}$ Н, следующее по величине значение –

между титановым наконечником и сплавом ВТ1-0 – $3,7 \cdot 10^{-6}$ Н (рисунк 3). Полученные значения показывают, что величина адгезионных сил зависит не только от химического состава поверхности, но и от способа ее получения.



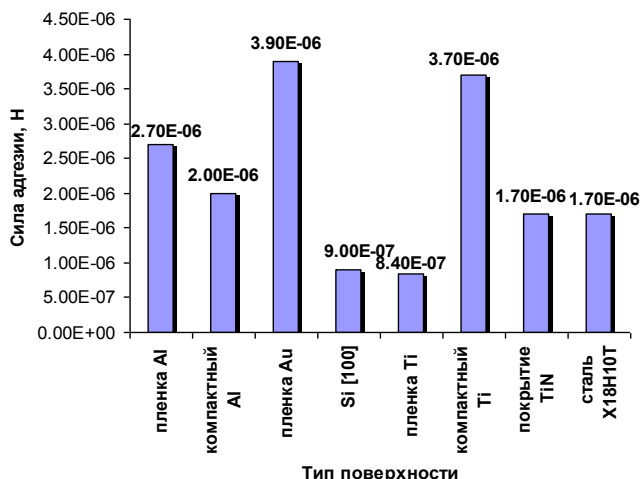
а



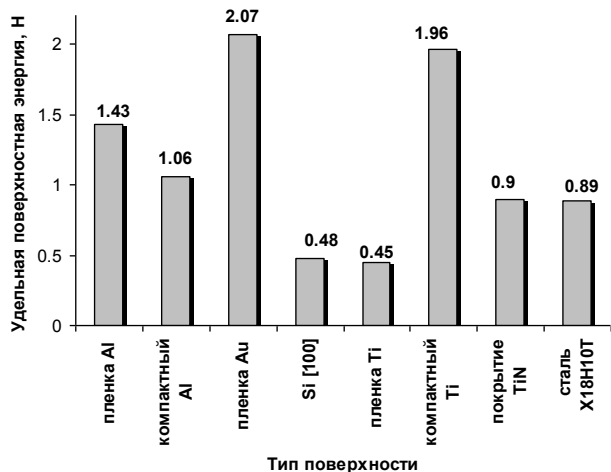
б

Рисунок 2 – Зависимости изгиба консоли от сближения зонда с наконечником из частицы ВТ1-0 на V-образной кремниевой консоли с образцом:
а – кривые подвода (1) и отвода (2) от кремния;
б – кривая отвода от полированного титана

Возможно применение такого зонда для экспериментальной оценки адгезионных связей в композиционных и многофазных материалах на этапе разработки материала. Инертность титана по отношению к биологическим средам и размер пятна контакта позволяет использовать данный зонд, например, при индентировании биологических клеток в методиках силовой спектроскопии.



а



б

Рисунок 3 – Значения силы адгезии (а) и удельной поверхностной энергии (б), полученные методом атомно-силовой микроскопии при использовании зонда с наконечником ВТ1-0 для различных типов поверхности

Заключение

Разработаны и изготовлены микрозонды АСМ на основе кремниевых консолей и наконечников из частиц порошков, выпускаемых как сырье для порошковой металлургии. Разработанные зонды расширяют возможности АСМ при определении адгезионных сил между поверхностями различного химического и фазового состава.

Впервые методом прямых измерений с использованием АСМ определены адгезионные силы между поверхностью частицы титана

нового порошка диаметром 67 мкм и поверхностями вакуумных покрытий Au, Ti, Al, TiN, компактных полированных Al, Ti, нержавеющей стали, которые составили $0,8\text{--}3,9 \cdot 10^{-6}$ Н. Зонды АСМ с наконечником на основе частиц титанового порошка ВТ1-0 перспективны при анализе адгезионных свойств биологических тканей и фаз композиционных материалов. Преимуществом применения таких зондов является большая область контакта диаметром около 300 нм, что увеличивает точность определения адгезионных сил. Фазовый состав частицы металлического порошка, прошедшего стадию кристаллизации из расплава, позволяет более точно, по сравнению с коллоидными частицами, воспроизводить материалы микросистем и медицинские материалы в контактирующей паре.

Работа адгезии, необходимая для разрыва контакта исследуемых поверхностей в изученных контактных парах, составила от 0,45 до 2,07 Дж/м². Установлено, что силы адгезии на поверхностях зависят не только от химического состава, но и от технологии формирования и существенно различаются у вакуумных покрытий и компактных металлов одного состава.

Список использованных источников

1. *Drelich, Ed. J.* Atomic Force Microscopy in Adhesion Studies / Ed. J. Drelich [et al]. – Boston : Brill Academic Pub. – 2005. – 822 pp.
2. *Ferreiraa, O.* Adhesion experiments using an AFM — Parameters of influence / O. Ferreira [et al] // Applied Surface Science. – 2010. – V. 257. – P. 48–55.
3. *Israelachvili, J.N.* Intermolecular and surface forces : 2nd ed / J.N. Israelachvili. – New York : Academic Press. – 1992. – 470 pp.
4. *Zhanga, W.* Interaction force measurement between E. coli cells and nanoparticles immobilized surfaces by using AFM / W. Zhanga, A.G. Stackb, Y. Chena // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2011. – V. 82. – P. 316–324.
5. *Sotres, J.* AFM Imaging and Analysis of Electrostatic Double Layer Forces on Single DNA Molecules / J. Sotres and A. M. Baro // Biophysical Journal Volume. – 2010. – V. 98. – P. 1995–2004.
6. *Göttinger, M.* Dispersive forces of particle-surface interactions: direct AFM measurements and modelling / M. Göttinger, W. Peukert // Powder Technology. – 2003. – V. 130. – P. 102–109.
7. Inter-particle forces in cohesive powders studied by AFM: effects of relative humidity, particle

- size and wall adhesion R. Jonesa [et al] // Powder Technology. – 2003. – V.132. – P. 196– 210.
8. Thio, B.J. Measurement of polyamide and polystyrene adhesion with coated-tip atomic force microscopy / B. J. Thio, J. C. Meredith // Journal of Colloid and Interface Science. – 2007. – V. 314. – P. 52–62.
 9. Study of the friction, adhesion and mechanical properties of single crystals, ceramics and ceramic coatings by AFM / J.J. Roaa [et al] // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – V. 31. – P. 429–449.
 10. Investigation of adhesive and frictional behaviour of GeSbTe films with AFM/FFM / G. Xie [et al] // Tribology International. – 2009. – V. 42. – P. 183–189.
 11. Fawzy, A.S. Probing nano-scale adhesion force between AFM and acid demineralized intertubular dentin: Moist versus dry dentin / A.S. Fawzy, A.M. Farghaly // Journal of dentistry. – 2009. – V. 37. – P.963–969.
 12. Study of interaction between silicon surfaces in dilute ammonia peroxide mixtures (APM) and their components using atomic force microscope (AFM) / S. Siddiqui [et al] // Microelectronic Engineering. – 2011. – V. 88. – P. 3442–3447.
 13. Interlaboratory round robin on cantilever calibration for AFM force spectroscopy / J. Riet [et al] // Ultramicroscopy. – 2011. – V. 111. – P. 1659–1669.
 14. Evaluation of the particle–particle interactions in a toner by colloid probe AFM / M. Tanaka [et al.] // Powder Technology. – V. 183. – 2008. – P. 273–281.
 15. Дедков, Г.В. Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модели / Г.В. Дедков // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170. – № 6. – С. 585–618.
 16. Свириденко, А.И. Механика дискретного фрикционного контакта / А.И. Свириденко, С.А. Чижик, М.И. Петроковец. – Минск : Наука і тэхніка, 1990. – 272 с.

Kuznetsova T.A., Chizik N.V., Shiryaeva T.I.

Microprobe for determination of adhesion force and the specific surface energy by AFM

Results of usage of atomic force microscopy method operated in force spectroscopy mode for determining of the values of the adhesion forces between the probe tip (made from titanium powder particle with diameter of 67µm) and Au, Ti, Al, TiN vacuum-deposited coatings, as well as bulk Al, Ti, stainless steel ones.
(E-mail: kuz06@mail.ru)

Key words: atomic force microscopy, probe, tip.

Поступила в редакцию 15.01.2013.