

А. А. Ефремов, П. М. Литвин, А. Г. Гонтарь, С. П. Старик,
В. М. Перевертайло, И. В. Прокопенко, А. М. Куцай,
О. Б. Логинова (г. Киев)

Макро- и наноскопические капиллярные эффекты на наноструктурированных реальных поверхностях

Представлены результаты измерений капиллярных сил на различных алмазоподобных материалах и аллотропных модификациях углерода, полученные с помощью сканирующего силового микроскопа. Амплитудно-частотные характеристики нанорельефа исследуемых поверхностей варьировали в широком диапазоне плазмохимическими обработками. Измерения капиллярных сил сопоставлены с макроскопическими значениями угла смачивания. Показано, что макроскопический угол смачивания зависит только от усредненной поверхностной энергии и слабо зависит от характеристик нанорельефа, а нанокapиллярные силы коррелируют как с параметрами рельефа поверхности, так и с локальным углом смачивания. Подробно обсуждены критерии многоменискового режима измерения капиллярных сил в силовой спектроскопии поверхности и перспективы применения данной методики для энергетического картирования реальной поверхности.

Ключевые слова: атомно-силовая спектроскопия, нанокapиллярные силы, макроскопический угол смачивания, нанорельеф, энергетическое картирование реальной поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Конденсация влаги, образование водяных пленок и капиллярных мостиков между наночастицами играют значительную роль в различных технологических процессах, смачивании, коррозии, при механическом манипулировании нанообъектами и в нанолитографии. Эти эффекты также вносят заметные искажения в работу нанозлектромеханических устройств. В сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) возникающие капиллярные силы в большинстве случаев являются нежелательными и, обычно, устраняются. Вместе с тем, как показывает мировая практика, детальное измерение капиллярных сил между поверхностью зонда и нанообъектом в условиях контролируемой влажности может служить дополнительным методом диагностики наноматериалов [1]. В рамках простейших аналитических моделей было показано, что максимальная сила разрыва капиллярного мостика в первом приближении имеет вид [1, 2]

$$F \approx 2\pi\gamma_L R^* (\cos \Theta + \cos \Phi) = 4\pi\gamma_L R^* \zeta, \quad (1)$$

где γ_L – поверхностное натяжение воды (72,8 мН/м²); $R^* = \frac{R_1 R}{R + R_1}$ – эффективный радиус кривизны в контактной области между образцом и зондом,

причем R_1 соответствует локальной кривизне участка поверхности образца, а R – кривизне острия зонда. Углы Θ и Φ – локальные углы смачивания образца в рассматриваемой нанообласти и зонда соответственно, а $\zeta = (\cos\Theta + \cos\Phi)/2$ – средний косинус угла смачивания для двух контактирующих твердых поверхностей.

СЗМ позволяет одновременно осуществлять как силовую спектроскопию, так и топографирование поверхности. При этом точность измерения сил может составлять доли пиконьютона, а рельеф поверхности контролируется с субнанометровым разрешением. Поэтому неизвестные величины R^* и $\cos\Phi$, фигурирующие в (1), могут быть найдены из независимых измерений параметров зонда и поверхностного геометрического рельефа. Высокая степень локальности измерений капиллярных сил гарантирует, что угол Θ , представленный в (1), соответствует истинному локальному углу смачивания $\Theta(x, y)$ в рассматриваемой нанообласти образца.

Согласно формуле Юнга [3], видимый макроскопический угол смачивания определяется только энергетикой участков поверхностей, между которыми сформировался капиллярный мостик:

$$\gamma_L \cos \Theta = \gamma_S - \gamma_{LS}, \quad (2)$$

где γ_S – поверхностная энергия твердого тела; γ_{LS} – энергия границы раздела с жидкой фазой.

Измерение распределения капиллярных сил $F = F(x, y)$ позволяет, в принципе, получить соответствующее распределение локального угла смачивания $\Theta = \Theta(x, y)$. Более того, можно обеспечить не только картирование макроскопического угла смачивания, но и картирование исходных фундаментальных энергетических параметров поверхности образца $\gamma_S = \gamma_S(x, y)$ и $\gamma_{LS} = \gamma_{LS}(x, y)$ с пространственным разрешением порядка диаметра капиллярного мостика (10–20 нм) [1]. Для этого необходимы пространственно согласованные измерения сил адгезии на воздухе, в различных жидких средах и использование зондов из разных материалов.

Знание карты смачивания или поверхностной энергии чрезвычайно важно при анализе широкого круга процессов – от нанолитографии и начальных стадий коррозии до поверхностного атомного переноса и манипулирования нанообъектами, включая перемещение таких объектов под действием ультразвука и другие аналогичные явления [4]. Помимо этих сугубо нанотехнологических аспектов применения, локальные исследования капиллярных эффектов позволят детально проанализировать и механизмы макроскопического смачивания.

Для макроизмерений видимый угол смачивания Θ^* зависит от шероховатости и/или фазовой неоднородности поверхности. Согласно модели Венцеля-Дерягина [5, 6], для гидрофильной (гидрофобной) шероховатой поверхности косинус видимого макроскопического угла смачивания Θ^* уменьшается (возрастает) с ростом шероховатости:

$$\cos \Theta^* = \tilde{r} \cos \Theta, \quad (3)$$

где \tilde{r} – отношение истинной площади шероховатой поверхности к площади ее проекции.

Для неоднородной (гетерогенной) поверхности справедлива модель Каси-Бакстера [7], которая обобщает формулу (2):

$$\gamma_L \cos \Theta^* = \sum_{i=1}^N f_i (\gamma_S^i - \gamma_{SL}^i)$$

или при неизменном γ_L

$$\cos \Theta^* = \sum_{i=1}^N f_i \cos \Theta_i, \quad (4)$$

где f_i – доля i -й фазы на поверхности, для которой видимый макроскопический угол смачивания равен Θ_i . Фактически Θ_i играет здесь роль локального угла.

Исходя из уравнения (4), смачивание шероховатых поверхностей можно трактовать как частный случай смачивания неоднородной твердой поверхности, если рассматривать шероховатую поверхность как гетерогенную, считая, что одна часть поверхности приходится на твердую фазу, а другая – на поры, в которые не проникла жидкость [8]. Формулы (3) и (4) позволяют оценить макроскопический угол смачивания усреднением локальных характеристик поверхности. Данные о величине \tilde{r} также могут быть получены из СЗМ-топографирования поверхности и позволяют делать выбор в пользу той или иной модели.

Целью настоящей работы и одновременно первым шагом в создании общей методики энергетического картирования поверхности является изучение макро- и наноскопических капиллярных эффектов на наноструктурированных реальных поверхностях. Метод основывается на измерении капиллярных сил и определении локальной геометрии участков поверхности между острием зонда и исследуемым объектом в рассматриваемой нанообласти образца. Помимо этого, для установления взаимосвязи между макро- и наноизмерениями углов смачивания зондовые измерения сопоставляются с макроскопическими данными, полученными на идентичных образцах классическими методами изучения смачивания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Макро- и наноскопические измерения капиллярных сил и эффектов смачивания проводили на поверхности аморфных углеродных алмазоподобных пленок (DLC) [9–13], алмаза, аллотропных модификаций углерода и монокристаллического германия, подвергнутых различным плазменным обработкам. Плазменную очистку образцов выполняли в высокочастотно стимулированном (13,56 МГц) плазмохимическом реакторе диодного типа с использованием водородной или аргоновой рабочей газовой смеси в диапазоне приложенных мощностей, которые обеспечивали технологические режимы, поддерживающие загорание низкотемпературной плазмы со средней энергией ионов $E_i < 50$ эВ. Для предотвращения резистивного разогрева обрабатываемых плазмой образцов длительность плазмохимических процессов составляла несколько минут [14].

Для измерения капиллярных сил получали серии зависимостей величины силы взаимодействия зонд–поверхность от расстояния между ними. Во избежание эффекта возможной модификации поверхности зондом кривые снимали с шагом по поверхности равным 100 нм, покрывая площадку 1×1 мкм (100 кривых на одном участке поверхности). Измерения проводили на СЗМ NanoScope IIIa на воздухе при температуре 22 °С и относительной влажности 30 % контактными зондами из Si_3N_4 марки DNP-20 (“Veeco Inc.”, Уотербери, США). Угол смачивания Φ нитрида кремния водой по разным данным составляет $32 \pm 12^\circ$ [15].

Зонд представлял собой треугольную пирамиду высотой 5 мкм с радиусом вершины 30 нм, закрепленную на V-подобном кантилевере жесткостью 0,06 Н/м. Контроль формы острия проводили до и после измерений методом “слепой реконструкции” с использованием тестовой решетки TGT-1 (NT-MDT) [16]. Уточнение значения жесткости кантилевера проводили по анализу спектра его температурного шума [17].

Для исключения нежелательных корреляций между данными силовой спектроскопии и топографии разработали специальную стратегию эксперимента. Более острый ($R = 10$ нм) зонд был использован для предварительного детального измерения рельефа поверхности, затем применяли более грубый ($R = 30$ нм) зонд для пространственно согласованных измерений капиллярных сил. Это позволило более точно оценить локальную кривизну участков рельефной поверхности для высокочастотной составляющей рельефа и одновременно достичь большей величины и точности в силовых измерениях.

Подробные статистические данные о поверхности, в частности карта одно- и многократных касаний между зондом и поверхностью, позволяют прогнозировать наиболее характерные конфигурации, когда между острием зонда и выступами рельефа могут сформироваться мениски, и рассчитать динамические характеристики последних. Данный подход является новым в спектроскопии капиллярных сил с точки зрения более реалистичного и адекватного поставленной задаче описания поверхности. Он существенно отличается от предложенного в [18], когда реальная шероховатая поверхность заменяется модельным случайным полем, содержащим только одну или две случайные гармоники.

РЕЗУЛЬТАТЫ МАКРОИЗМЕРЕНИЙ

Результаты изучения смачивания деионизированной водой поверхности природноокисленных и плазмохимически модифицированных материалов представлены в табл. 1. Как видно, необработанные (естественно окисленные) поверхности смачиваются водой хуже, чем обработанные. Для всех систем по мере увеличения продолжительности выдержки обработанных поверхностей на воздухе наблюдается тенденция к существенному увеличению углов смачивания уже через несколько часов, а через 7 суток выдержки на воздухе их значения приближаются к аналогичным измеренным углам для природноокисленной поверхности.

Таблица 1. Углы смачивания водой поверхности различных материалов до и после обработки в плазме

Материал	Угол смачивания водой, град		
	исходный	после обработки в плазме	
		через 20 мин	через 7 суток
Алмаз (100)	30	18	28
a-C:H-пленка	50	< 10	45
Стеклоуглерод	53	21	50
Монокристаллический графит			
параллельно базису	40	14	
перпендикулярно базису	65	< 10	
Монокристалл германия	50	< 10	

РЕЗУЛЬТАТЫ НАНОИЗМЕРЕНИЙ

Временная кинетика релаксации капиллярных сил

Временная кинетика релаксации наиболее вероятных значений капиллярных сил после плазменной обработки поверхности исследуемых материалов показана на рис. 1. Значения силы разрыва капиллярного мостика для образцов сразу же после обработки нанесены на отметке “0” шкалы времени. Видно, что для большинства исследованных материалов имеет место экспоненциальное спадание величины силы разрыва, что вызвано возрастанием гидрофобности поверхности материалов (увеличение углов смачивания поверхностей влагой, конденсированной в области наноконтакта). Таким образом, результаты макро- и наноизмерений хорошо согласуются между собой для большинства исследованных материалов. Нетипичный ход кривых (например, для алмаза и алмазоподобной пленки), когда капиллярные силы возрастают со временем, обусловлен более сложными процессами релаксации приповерхностных областей и самой поверхности после взаимодействия с плазмой и спецификой формирования адсорбционного слоя.

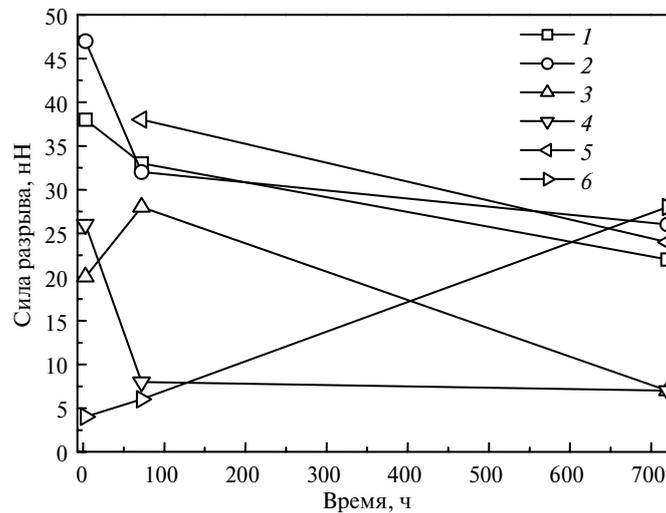


Рис. 1. Кинетика изменения силы разрыва капиллярного мостика на обработанных плазмой поверхностях различных материалов при хранении на воздухе: германий 1 (1), германий 2 (2), стеклоуглерод 1 (3), стеклоуглерод 2 (4), монокристаллический графит (5), алмаз (6).

Заслуживает отдельного внимания также аномально высокое значение капиллярной силы на свежеработанной в плазме поверхности германия. Она примерно в два раза превосходит как предельную теоретическую величину (~ 25 нН) для использованного зонда, так и значения, наблюдаемые в данном цикле измерений на остальных материалах. Одним из объяснений этого явления может быть возможное химическое модифицирование активированной плазмой поверхности германия и активное ее взаимодействие с влагой с образованием гидрооксидов германия. Последнее способно существенно изменить все динамические характеристики капиллярного мостика.

Интегральное влияние геометрического рельефа

Уменьшение сил разрыва может быть обусловлено не только соответствующим уменьшением $\cos \Theta$, но и изменением исходного локального рельефа

фа поверхности, в частности шероховатости поверхности. Рост шероховатости может привести к возникновению вытянутых капилляров или к распаду толстого капилляра на субкапилляры, что ослабляет прочность мостика на разрыв [18]. Все исследованные материалы имели разную степень шероховатости поверхности, интегрально характеризующую величиной среднеквадратичного отклонения высоты рельефа от средней плоскости поверхности (*RMS*). Последняя менялась в широком (1–30 нм) диапазоне. Это позволило получить соответствующую экспериментальную зависимость силы отрыва капиллярного мостика от шероховатости поверхности (рис. 2). Видно, что для всего набора исследованных материалов имеет место однозначная зависимость – чем меньше шероховатость, тем больше капиллярная сила. В частности, для алмазоподобной пленки после ее обработки в Ag^+ -плазме среднеквадратическая шероховатость увеличивается в два раза (с 1,2 до 2,6 нм), что приводит к почти двукратному уменьшению силы разрыва капиллярного мостика.

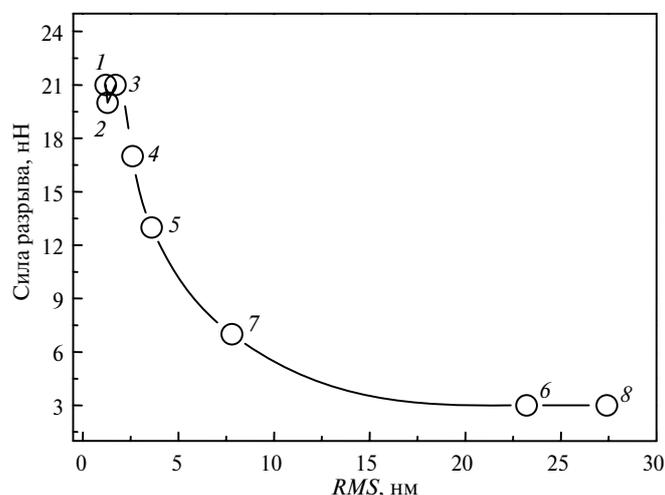


Рис. 2. Корреляция величины силы разрыва капиллярного мостика и шероховатости поверхности (среднеквадратического отклонения) для разных материалов: исходная алмазоподобная пленка (1), германий 2 (2), германий 1 (3), обработанная алмазоподобная пленка (4), алмаз (5), монокристаллический графит (6), стеклогуглерод 2 (7), стеклогуглерод 1 (8).

Влияние нанорельефа на величину капиллярных сил исследовали в [18]:

$$F(RMS) \approx 4\pi\gamma_L R\zeta \left[1 - \frac{\alpha RMS}{\zeta r} \right], \quad (5)$$

где $\alpha = 0,9085$; r – радиус кривизны боковой поверхности мениска; R – радиус зонда.

Однако предложенная модель, основанная на учете растяжения капиллярного мостика, пригодна только для $RMS < 1$ нм и не может быть применена в данном случае (см. рис. 2). Для объяснения полученных результатов использовали альтернативный подход, пригодный и в более общем случае для произвольного рельефа поверхности.

Гистограммы капиллярных сил

Гистограммы капиллярных сил разрыва мостика получены измерением в разных точках поверхностей. Они не только являются промежуточным шагом

на пути к полному силовому картированию поверхности, но и позволяют строить более адекватную модель капиллярного взаимодействия зонд–поверхность. Для алмазоподобной пленки (рис. 3) обращает на себя внимание значительная разница в ширине распределения до и после ее обработки в плазме, а также на разных стадиях процесса релаксации. Гладкая и практически однородная исходная пленка демонстрирует незначительные (наиболее вероятное значение – 20–22 нН) флуктуации в значениях силы разрыва мостика по поверхности и, соответственно, энергетически является более однородной. Расчет по уравнению (1) показывает, что для гладкой поверхности это значение соответствует углу $\Theta = 50^\circ$, что находится в отличном согласии с результатами макроизмерений (см. табл. 1).

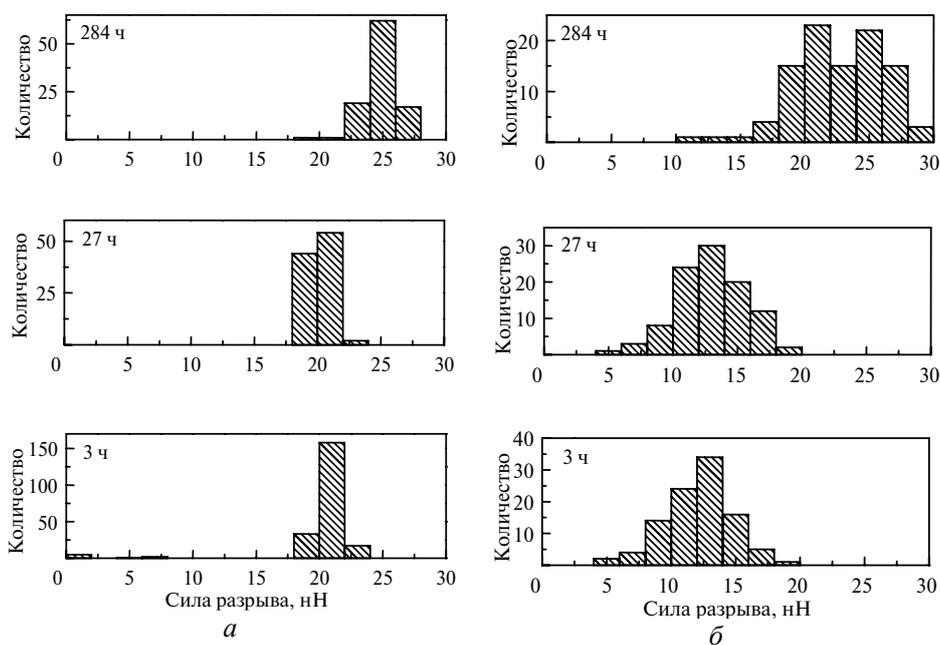


Рис. 3. Распределение силы разрыва капиллярного мостика после выдержки на воздухе исходной (а) и обработанной в плазме (б) алмазоподобной пленки, интервал измерений – 3, 27 и 284 ч.

После обработки распределение силы разрыва капиллярного мостика расширяется и смещается влево до значения 12–14 нН. После длительного хранения при комнатных условиях наиболее вероятные значения силы разрыва мостика для обеих пленок выравниваются (см. рис. 3, интервал – 284 ч), хотя само распределение для обработанной пленки аномально широкое с двумя слабо выраженными максимумами.

Для алмаза гистограмма сил существенно меняется с течением времени. Если вначале наиболее вероятное значение составляет 5 нН, то по прошествии 11 суток оно достигает 15 нН, причем исходное распределение сохраняется на гистограмме в виде небольшого пика (рис. 4). При дальнейшем (800 ч) хранении среднее значение силы разрыва мостика принимает значение 25 нН, типичное для плоской поверхности при радиусе зонда $R = 30$ нм и угле смачивания $\Theta \leq 30^\circ$. Это находится в хорошем согласии с данными макрооптических измерений (см. табл. 1).

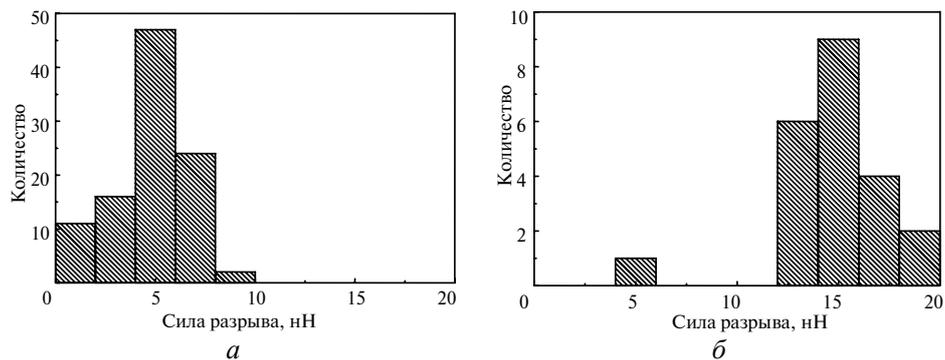


Рис. 4. Распределение силы разрыва капиллярного мостика для поверхности алмаза через 3 (а) и 284 (б) ч после обработки.

ДЕТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ

Общая характеристика геометрического рельефа

На рис. 5 показано АСМ-изображение рельефа поверхности алмазоподобной пленки после плазменной обработки, полученное в режиме периодического контакта острым зондом. По аналогичным 3D-данным получены зависимости высоты рельефа от координаты $z = h(x)$ вдоль некоторого произвольно выбранного направления для других исследованных поверхностей (рис. 6). Видно, что геометрический рельеф качественно отличается для разных образцов. В частности, он хорошо развит для алмаза и имеет явно выраженную высокочастотную компоненту.

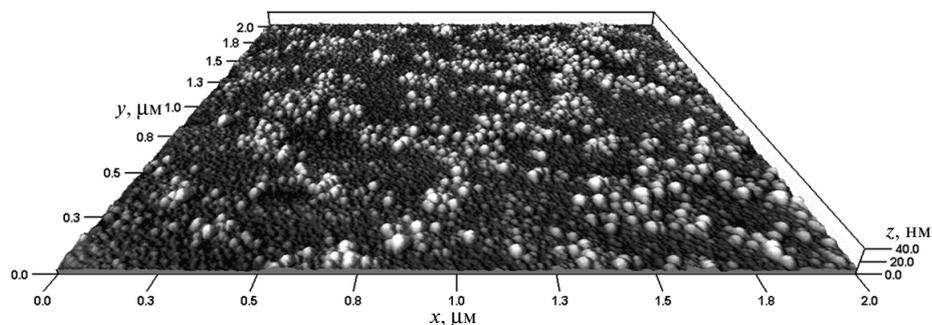


Рис. 5. 3D-реконструкция поверхности для обработанной алмазоподобной пленки по данным атомно-силовой микроскопии ($z:x = 2:1$).

Вместе с тем, обработанная алмазоподобная пленка демонстрирует рельеф другого вида, что хорошо видно на рис. 6. Здесь характерными локальными конфигурациями геометрического рельефа поверхности являются довольно плотные группы выступов, включающие от четырех до шести более высоких пиков, окруженных мелкими спутниками. Кроме того, сами группы расположены на поверхности не хаотично, а в виде дугообразных цепей, наподобие стенок кратеров. Следует обратить внимание на то, что рельеф алмазоподобной пленки до обработки практически лишен высокочастотной компоненты. Возможно, это обусловлено наличием адсорбата на ее поверхности или развитого функционального покрытия. Можно предположить, что в этом случае плазменная обработка либо удаляет адсорбат, оголяя исходные наноразмер-

ные впадины рельефа, либо стимулирует их образование за счет флуктуаций плотности ионного потока на поверхности.

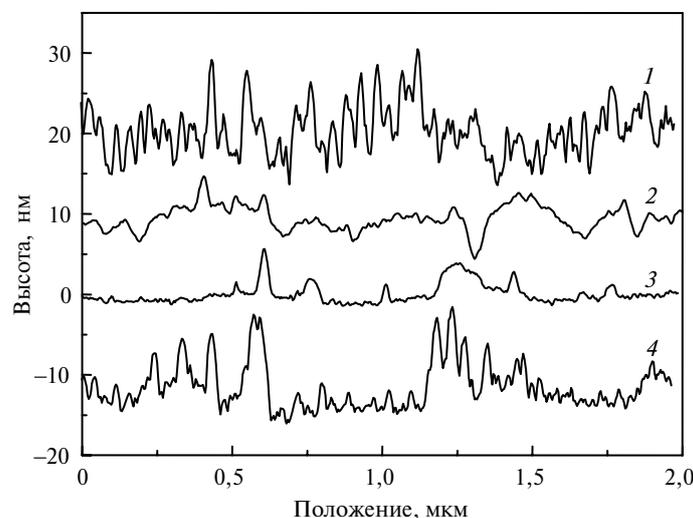


Рис. 6. Изменение высоты геометрического рельефа $z(x)$ для разных образцов вдоль произвольного направления: алмаз (1), германий (2), исходная (3) и обработанная (4) алмазоподобная пленка.

Распределение локальной кривизны и взаимных расстояний для выступов рельефа

Поскольку капиллярные силы, согласно уравнению (1), зависят от локальной кривизны контактного участка, то для анализа гистограмм капиллярных сил необходимо иметь соответствующие гистограммы радиусов, которые получаются математической обработкой карты высот рельефа. Для разных материалов они представлены на рис. 7. Обращает на себя внимание то, что после обработки в плазме все алмазоподобные пленки (и более всего – сам алмаз) демонстрируют острозубчатый рельеф с высокой локальной кривизной вершин выступов. Это является основной причиной anomalно низких значений капиллярной силы сразу после обработки.

Из распределения расстояний между ближайшими соседними выступами рельефа (рис. 8) следует, что для алмаза и алмазоподобной пленки наиболее вероятный квазипериод рельефа составляет $\lambda_m = 17$ нм, что почти вдвое меньше радиуса зонда. Кроме того, наблюдается заметный вклад составляющей с ультракоротким ($\lambda_m \leq 10$ нм) периодом, что особенно характерно для алмаза, поэтому при измерении капиллярных сил на алмазе и алмазоподобных пленках острое зонда чаще всего одновременно касается не одной, а нескольких вершин рельефа. Последнее подтверждается и так называемой “картой доверия”, которая получается при анализе эффектов свертки формы острия и элемента поверхности при его сканировании. Карта доверия показывает места, где острие зонда касается поверхности образца строго в одной точке. Оказалось, что для плазменнообработанной алмазоподобной пленки доля таких односточечных касаний составляет всего 7,5 %. Таким образом, для данного класса материалов после плазменной обработки при определенных дополнительных условиях может реализоваться многоменисковый режим в спектроскопии капиллярных сил.

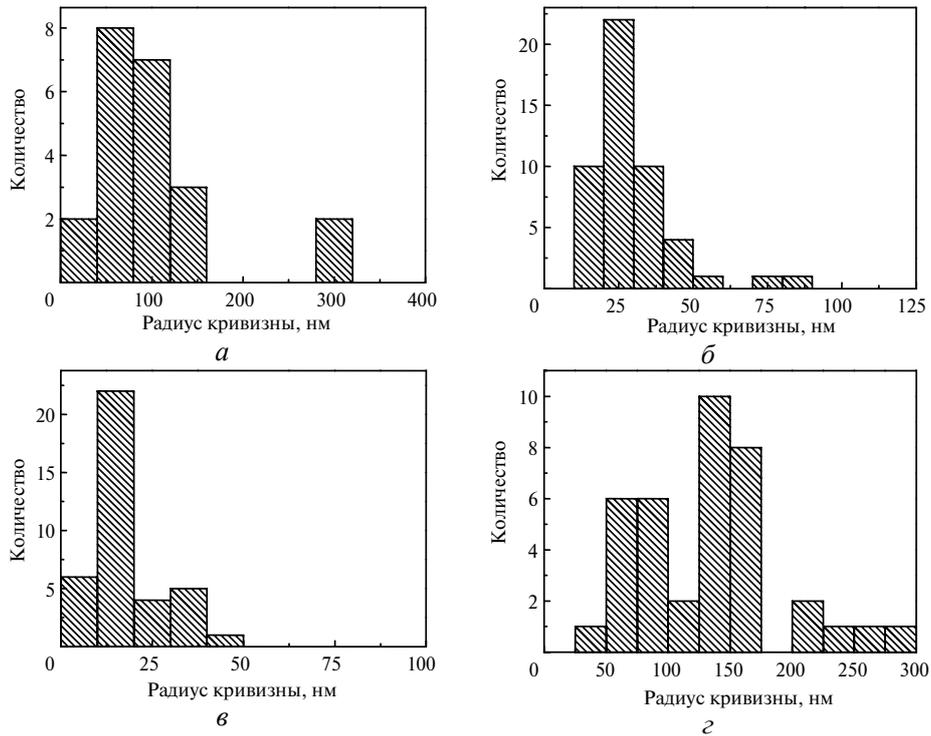


Рис. 7. Гистограммы локальной кривизны для исходной (а) и обработанной (б) алмазоподобной пленки, алмаза (в) и германия (г).

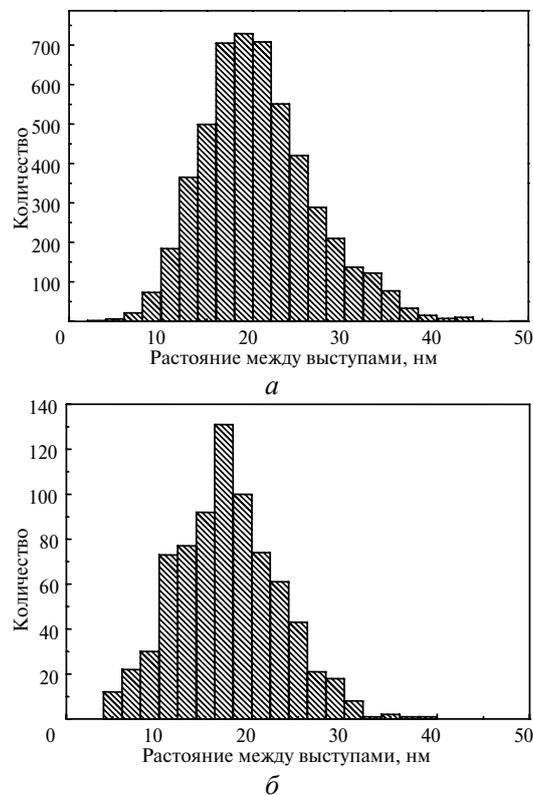


Рис. 8. Гистограммы взаимных расстояний между соседними выступами рельефа для алмазоподобной пленки (а) и алмаза (б).

МНОГОМЕНИСКОВЫЙ РЕЖИМ В СПЕКТРОСКОПИИ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ

Условия реализации многоменискового режима

Многоменисковый режим может реализоваться в тех случаях, когда зонд одновременно касается двух и более соседних выступов, а в промежутке между ними остается незаполненное влагой воздушное пространство. Внутри этой воздушной полости может возникнуть дополнительный капиллярный мостик, только если ее высота h_V окажется меньше $2|r_K|$, где $r_K = \frac{\lambda_K}{\ln(p/p_S)}$ – радиус Кельвина, p_S – давление насыщенных паров, а $\lambda_K = 0,54$ нм (при 20 °С) [3]. Для относительной влажности $p/p_S = 30\%$, установленной для исследований в настоящей работе, $2|r_K| \approx 0,9$ нм. Вторым необходимым условием возникновения многоменискового режима является соотношение $r_V > 1,5a$, где r_V – эффективный радиус воздушного кармана, а a – радиус поперечного сечения капилляра.

При многоменисковом контакте точное значение капиллярной силы зависит уже от локальной кривизны двух и более соседних выступов рельефа, которых зонд касается одновременно. Дополнительный нюанс, характерный для многоменискового контакта – отклонение направления силы, развиваемой каждым из соседних менисков, от средней нормали к поверхности, вдоль которой движется зонд. Оценки показывают, что возникающая при этом погрешность в данном случае не превышает нескольких процентов. Если рельеф однороден (все выступы одной высоты и период рельефа постоянен), то число изолированных менисков может достигать полутора десятков и более. Однако на случайном рельефе наиболее вероятным является контакт зонда только лишь с парой соседних выступов, т. е. $F = F(R, R_1, R_2)$. В этом случае для точного расчета силы разрыва недостаточно знать только распределение радиусов кривизны $f_1(R_1)$, показанное на рис. 7. Необходима парная функция распределения $f_2(R_1, R_2)$ по радиусам у двух ближайших соседей.

Ниже авторы применили два разных подхода.

1. В простейших случаях полагали, что рельеф некоррелированный и считали, что $f_2(R_1, R_2) = f_1(R_1)f_1(R_2)$. Это позволило сразу рассчитать теоретическую гистограмму сил и сравнить ее с экспериментом.

2. В случае явно выраженных корреляций силу разрыва рассчитывали для наиболее характерных конфигураций рельефа. При этом на первый план выходит не точный вид гистограммы сил, а только диапазон сил разрыва мостиков, наблюдаемых в эксперименте.

Динамика и геометрия мениска в рамках тороидальной модели

Для расчета геометрических (а также силовых) характеристик капилляра воспользуемся более точной, по сравнению с (1), тороидальной моделью водяного мениска [1, 2]. В этой модели сначала рассчитывают геометрию мениска – его радиусы кривизны a и r , а затем искомую силу находят из соотношения

$$F_t = 2\pi a \gamma_L + \pi a^2 \gamma_L (1/r - 1/a). \quad (6)$$

Для рельефной поверхности добавили два дополнительных параметра – углы заполнения ϕ и ϕ_1 (рис. 9 и 10), которые характеризуют соответственно

глубину погружения острия зонда и оконечности выступа рельефа в жидкий мениск. При этом во всех соотношениях угол смачивания зонда Φ заменили на $\Phi + \varphi$, а угол смачивания локального участка образца Θ – на $\Theta + \varphi_1$. Углы φ и φ_1 , которые нелинейно зависят от влажности и всех остальных параметров задачи, находили численно для каждой конфигурации зонд–поверхность. При этом сумма углов $\varphi^* = \varphi + \varphi_1$, как и эффективный радиус R^* , позволяет легко оценить азимутальный радиус мениска a . Для плоской поверхности $\varphi_1 \rightarrow 0$. Как отмечено выше, для нитрид-кремниевого зонда угол смачивания Φ составляет $32 \pm 12^\circ$ [15]. Точное *in situ* значение этой величины в ходе измерений неизвестно, что создает дополнительную неопределенность. Однако, как показывают теоретические оценки, на выпуклых участках рельефа в диапазоне $\Phi = 0\text{--}30^\circ$ капиллярная сила меняется только на 7%, что в нашем случае составляет 1–2 нН.

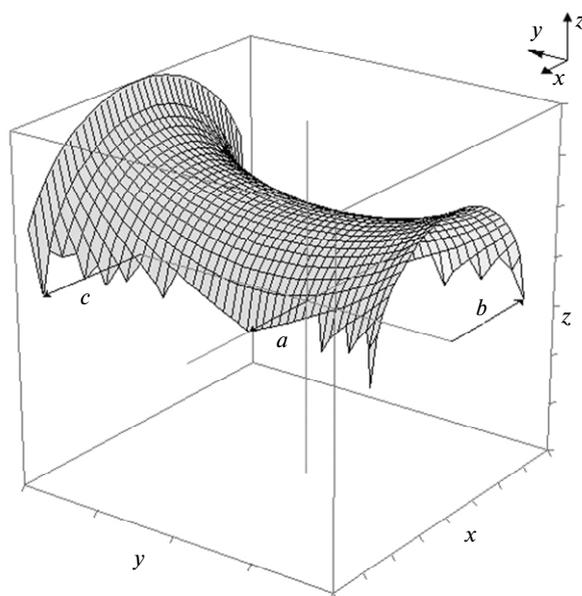


Рис. 9. Объемное изображение мениска.

Зависимости $\varphi(R_1)$, $\varphi_1(R_1)$ и $F(R_1)$ для разных значений Θ приведены на рис. 11, там же показано отличие между расчетами по приближенной и точной моделям: F_a и F_t – силы разрыва, найденные по приближенной формуле (1) и в рамках тороидальной модели (6). Видно, что простейшая модель (1) достаточно точно предсказывает значения капиллярной силы, а радиус капилляра на плоском участке ($R_1 = \infty$, $R^* = 30$ нм) меньше 7 нм. Вместе с тем, для рельефа алмаза и алмазоподобной пленки с $R_1 = 10\text{--}25$ нм (см. рис. 7) $a \approx 3,5\text{--}4$ нм. Для рельефа с $\lambda_m = 17$ нм (см. рис. 8) это гарантирует отсутствие перекрытия между соседними капиллярными мостиками, а значит и реализацию многоменискового режима взаимодействия. И только для короткопериодического рельефа малой амплитуды попадание зонда между выступами приведет к формированию объединенного мениска с увеличенной площадью поперечного сечения и несколькими точками контакта между зондом и поверхностью внутри жидкости. В первом приближении его динамические характеристики близки к силовым параметрам мениска при контакте с гладкой плоской поверхностью образца.

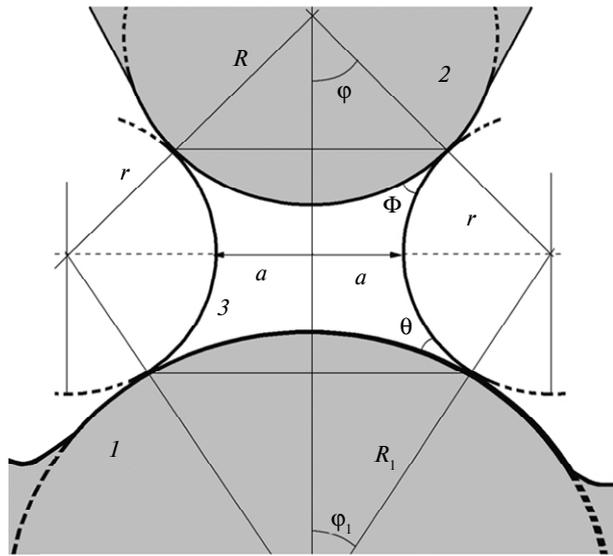


Рис. 10. Основные геометрические параметры мениска между зондом и выступом рельефа: 1 – оконечность выступа рельефа; 2 – оконечность зонда; R и R_1 – радиусы кривизны оконечности выступа рельефа и зонда соответственно; 3 – водяной мениск; a – азимутальный радиус мениска в области шейки; r – меридиональный радиус боковой поверхности мениска; φ и φ_1 – углы заполнения оконечности зонда и рельефа соответственно.

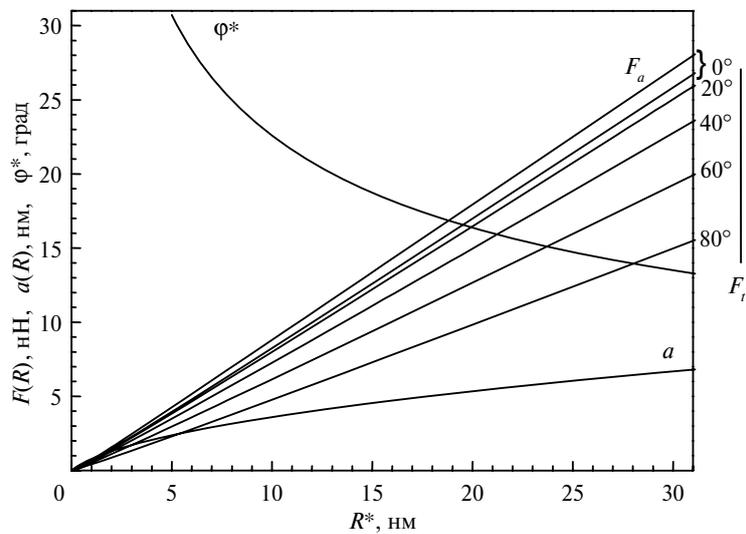


Рис. 11. Зависимость силы разрыва мениска от эффективного радиуса зонд–выступ R^* при разных углах смачивания образца; F_a , a и $\varphi^* = \varphi + \varphi_1$ рассчитаны при $\Theta = 0^\circ$.

Геометрия и динамика мениска на рельефной поверхности в зависимости от радиуса локального участка поверхности показаны на рис. 12. Видно, что экспериментально наблюдаемый диапазон сил разрыва действительно соответствует не более чем двухменисковому контакту зонд–поверхность на рельефных участках поверхности.

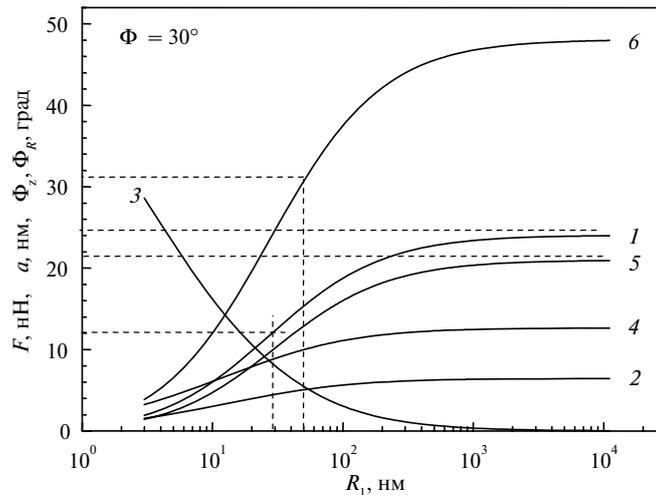


Рис. 12. Зависимость силовых и геометрических параметров мениска от радиуса кривизны рельефа R_1 : сила разрыва однократного мениска при $\Theta = 0$ (1) и 40° (5); a (2), ϕ_1 (3) и ϕ (4) при $\Theta = 0$; сила разрыва при двухменисковом контакте для $R_1 = R_2$ (6).

Силовые гистограммы для некоррелированного рельефа

На рис. 13 показаны силовые гистограммы, рассчитанные в приближении некоррелированного рельефа для одно- и двухточечных касаний. Видно, что для поверхности таких гладких образцов, как германий и алмазоподобная

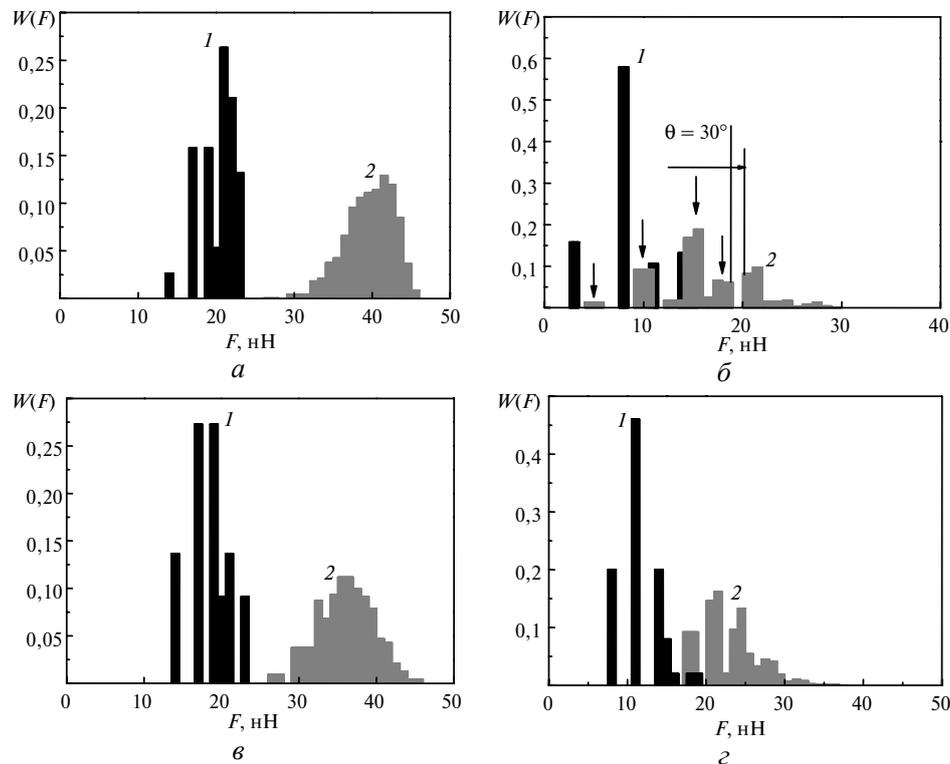


Рис. 13. Рассчитанные силовые гистограммы в приближении некоррелированного рельефа для разных материалов: германия (а), алмаза (б), исходной (в) и обработанной (z) алмазоподобной пленки; участки распределения 1 и 2 соответствуют одно- и двухменисковому режимам разрыва капиллярных мостиков.

пленка до обработки (см. рис. 13, *a* и *в*), спектр сил разрыва распадается на два заметно разделенных между собой участка, один из которых в силу специфики рельефа поверхности реализуется в эксперименте, а другой – нет. Для гладкой алмазоподобной пленки экспериментально реализуется только одноменисковый режим ($F_m = 22$ нН), а для обработанной плазмой поверхности германия – двухменисковый ($F_m = 42$ нН). В спектре сил разрыва для алмаза (см. рис. 13, *б*) участки 1 и 2, обусловленные одно и двухточечным контактом зонда, перекрываются между собой. Однако, как и следовало ожидать из данных “карты доверия”, экспериментально наблюдаемая гистограмма сил разрыва качественно соответствует именно участку 2 расчетного спектра. В частности, хорошо воспроизводятся характерные пики при $F = 5, 10, 15$ и 18 нН. Вместе с тем, предполагаемый участок спектра при $F > 20$ нН экспериментально не наблюдается, что может быть обусловлено двумя причинами: отсутствием соответствующих конфигураций рельефа и меньшим углом смачивания именно для участков с меньшей кривизной (см. рис. 13, *в*). Как видно на рис. 13, *г* и рис. 3, для обработанной алмазоподобной пленки модель некоррелированного рельефа оказалась пригодной лишь отчасти. В частности, для свежее обработанной пленки характерные значения силы разрыва качественно соответствуют одноменисковому контакту, а при больших временах релаксации – двухменисковому. Однако значительный участок спектра в области малых значений сил разрыва оказался невоспроизведенным. Для этого случая был применен второй подход, основанный на анализе конкретных локальных конфигураций геометрического рельефа.

Силовые гистограммы для сильно коррелированного рельефа

Для количественных оценок сил разрыва капиллярного мостика на данном геометрическом рельефе воспользуемся простой моделью, основанной на учете возможных комбинаций взаимодействия зонда (заданного радиуса $R = 30$ нм) с наиболее характерными локальными участками поверхности – высотными, долинными и пограничными между ними. На рис. 14 представлены типичные конфигурации зонд–поверхность. Они включают как одиночный контакт зонда с вершиной выступа шероховатости, так и случаи, когда зонд может одновременно касаться двух и более соседних выступов. Аналогично тому, как это было сделано в [18], вершины выступов моделировали сегментами сферы с центрами, расположенными глубоко под поверхностью. Параметры подбирали таким образом, чтобы амплитуда рельефа и его период соответствовали наблюдаемым значениям (табл. 2).

На рис. 14 видно, что глубина погружения зонда между соседними выступами рельефа не превышает нескольких нанометров. В этом диапазоне острие зонда с хорошей степенью точности представляет собой фрагмент сферы. Таким образом, при всех способах контакта имеет место касание локально-сферических поверхностей. Были рассчитаны величины сил разрыва для каждой из рассмотренных конфигураций, а также для плоской поверхности (конфигурация М) с учетом возможности одно- и многоменискового режима. Результаты, полученные для каждой из конфигураций при разных локальных углах смачивания, сведены в табл. 3 (n обозначает количество менисков, участвующих в контакте зонд–поверхность). Видно, что диапазон (от 10 до 32 нН) значений сил разрыва, представленный в первых двух столбцах (для $\Theta = 0-20^\circ$), отлично согласуется с экспериментально наблюдаемой гистограммой сил разрыва, полученной для поверхности после ее длительной релаксации (см. рис. 3, *б*). Выбросы на гистограмме в окрестности 25 нН соот-

ветствуют, вероятнее всего, плоским участкам поверхности, хотя здесь, согласно рис. 13, *з*, возможен вклад многоменискового режима разрыва капилляра.

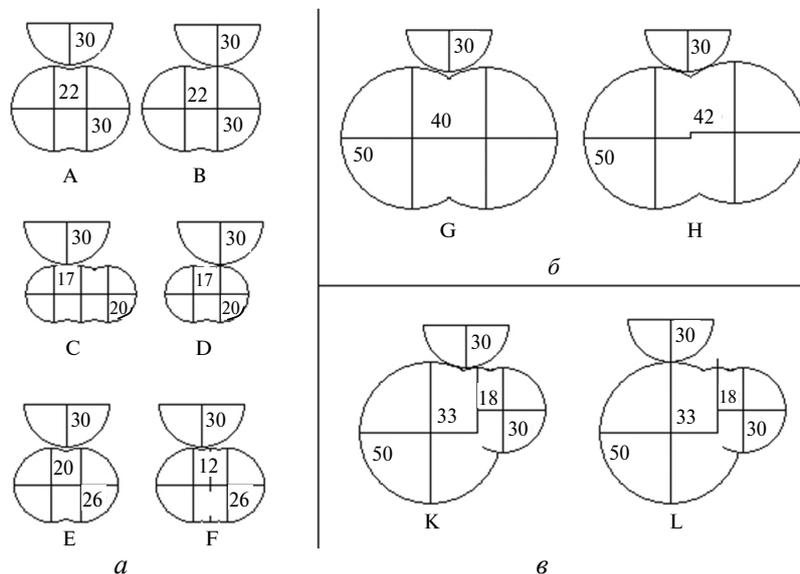


Рис. 14. Типичные конфигурации зонд–поверхность (при попадании зонда на вершину выступов или между ними), характерные для участков с малой шероховатостью (амплитуда выступов $A \approx 1\text{--}2$ нм, $R_1 = 20\text{--}30$ нм, период шероховатости $\lambda = 12\text{--}22$ нм) (*а*); соответствующие длинно-периодическому рельефу наибольшей ($\sim 6\text{--}10$ нм) амплитуды (*б*); типичные для переходной области, где большой выступ соседствует с малыми спутниками (*в*).

Таблица 2. Геометрические характеристики конфигураций зонд–поверхность

Конфигурация	A , нм	R_1 , нм	R^* , нм	λ , нм	l , нм	h_V , нм
A	2,089	30,0	15,00	22,0	11,0	1,072
C	2,015	20,0	12,00	17,5	10,5	1,24
E	2,000	26,0	13,93	20,0	10,7	1,10
F	0,70	26,0	13,93	12,0	6,43	0,38
G	8,04	50,0	18,75	40,0	20,40	3,28
H	6 и 10	50,0	18,75	42,0	21,0	3,52
K	8 и 2	50 (30)	18,75 (15,0)	33 и 18	15,0	1,0

Примечание. l , h_V – соответственно горизонтальное расстояние и высота воздушного промежутка между точками касания зондом соседних выступов; в скобках приведены значения для малых спутников большого выступа.

СОПОСТАВЛЕНИЕ МАКРО- И НАНОИЗМЕРЕНИЙ

Макроизмерения показали, что после обработки в плазме угол смачивания водой исследованных образцов резко уменьшается. Согласно топографии поверхности, отношение истинной площади шероховатой поверхности к площади ее проекции \tilde{r} (*з*) меняется при этом незначительно ($< 10\%$). Последнее однозначно свидетельствует в пользу модели Касси-Бакстера для

макроскопических углов, так как в данном случае улучшение смачивания обусловлено ростом разницы $\gamma_S^i - \gamma_{SL}^i$ для всех локальных участков поверхности. Действительно, насыщенной оборванными связями поверхности твердой фазы после плазменной обработки в релаксационных процессах на открытом воздухе энергетически выгодно уменьшить свою удельную свободную поверхностную энергию за счет адсорбции водяных паров, и как результат – улучшается смачивание. Перестройка рельефа на наноуровне не оказывает в данном случае решающего влияния на изменения макроскопического смачивания.

Таблица 3. Величины сил разрыва для каждой из рассмотренных конфигураций зонд–поверхность и плоской поверхности (конфигурация М) с учетом возможности одно- и многоменискового режима при разных локальных углах смачивания

Конфигурация	n	R ₁ , нм	φ*, град	a, нм	F, нН, для Θ, град			
					0	20	40	60
A	2	30,00	18,74	4,54	25,18	24,41	22,19	18,77
B	1	30,00	18,74	4,54	12,59	12,21	11,09	9,39
C	2	20,00	20,78	4,00	19,94	19,33	17,58	14,87
D	1	20,00	20,78	4,00	9,97	9,67	8,79	7,43
E	2	26,00	19,39	4,35	23,30	22,60	20,54	17,38
F	3	26,00	19,39	4,35	26,82	26,00	23,62	20,00
G, H	2	50,00	16,88	5,15	31,76	30,79	27,98	23,68
K	2	50,0 (30,0)	16,88 (18,74)	5,15 (4,54)	28,47	27,60	25,08	21,23
L	1	50,00	16,88	5,15	15,88	15,39	14,00	11,84
M	1	30,00	13,50	6,82	25,82	25,03	22,75	19,25

В то же время наноизмерения капиллярных сил более чувствительны к рельефу поверхности, чем к ее энергетике. Например, для алмаза рост сил разрыва мостиков в процессе релаксации можно объяснить постепенным огрублением рельефа. При этом сначала исчезают высокочастотные составляющие с малым периодом и малым радиусом кривизны. В дальнейшем происходит постепенное иерархическое сглаживание все более длиннопериодических гармоник и установление в пределе почти плоской поверхности с одноменисковым режимом разрыва капиллярных мостиков и максимальной капиллярной силой. В случае стеклоуглерода (см. рис. 1) начальный процесс неполного сглаживания рельефа прекращается уже на ранней стадии релаксации. Поэтому начальный рост капиллярных сил за счет сглаживания рельефа сменяет их последующее уменьшение за счет прогнозируемого ухудшения смачиваемости. Предельное значение капиллярной силы соответствует $\Theta \approx 50^\circ$ при развитом рельефе с $R_1 \approx 20$ нм, что также согласуется с данными макроизмерений (см. табл. 1). По-видимому, сглаживание происходит не только из-за прямой перестройки нанорельефа, но и за счет изменения функционального покрова поверхности. В первом процессе свободная энергия системы уменьшается за счет уменьшения площади и локальной кривизны, а во втором – происходит формирование адсорбированного слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые сопоставлены результаты измерений капиллярных сил между зондом сканирующего силового микроскопа и реальной поверхностью с результатами макроскопических измерений угла смачивания для естественно окисленных и плазмохимически обработанных образцов различных алмазоподобных материалов и аллотропных модификаций углерода. Установлено, что для изученных материалов изменение рельефа поверхности на наномасштабе при различных воздействиях не оказывает решающего влияния на изменение макроскопического угла смачивания. Значения величины макроскопического угла смачивания зависят только от величины поверхностной энергии исследуемого образца, а нанокапиллярные силы проявляют чувствительность как к рельефу поверхности, так и к локальному углу смачивания. В тех случаях, когда перестройка рельефа играла второстепенную роль, данные макро- и микроизмерений оказались в хорошем согласии между собой.

Измерения гистограмм нанокапиллярных сил проводили в сочетании с АСМ-топометрией поверхности, что дало детальную статистическую информацию о локальной кривизне участков поверхности, где формируются мениски, расстояниях между выступами рельефа и вероятности одноточечного контакта зонд–поверхность. Все это позволило сформулировать новую модель многоменискового контакта зонда с поверхностью. Данная модель была применена для случайного и коррелированного рельефа и хорошо объяснила измеренные гистограммы и временную кинетику их релаксации после обработки в плазме.

Основываясь на изложенных выше примерах, можно заключить, что методику атомно-силовой спектроскопии разрыва капиллярных мостиков в наноконтакте зонд–поверхность можно эффективно применять для экспрессных качественных оценок энергетического состояния поверхностей и детектирования локальных поверхностных фаз. Дальнейшее развитие капиллярно-силовой методики, основанной на картировании сил разрыва нанокапиллярных мостиков, позволит перейти к анализу угла смачивания и поверхностной энергии реальной поверхности с высоким пространственным разрешением. Измерение капиллярных сил можно осуществлять в комплексе с другими возможностями СЗМ, такими как топометрия поверхности, электросиловые измерения, картографирование механических свойств поверхностей и др., что многократно увеличивает достоверность получаемой информации и позволяет обнаруживать пространственные корреляции между отдельными квази-зависимыми свойствами поверхности, такими как рельеф, энергетика и др.

Представлено результати вимірювань капілярних сил на різних алмазоподібних матеріалах і алотропних модифікаціях вуглецю, що отримано за допомогою скануючого силового мікроскопа. Амплітудно-частотні характеристики нанорельєфу досліджуваних поверхонь варіювалися в широкому діапазоні шляхом плазмохімічних обробок. Вимірювання капілярних сил зіставлено з макроскопічними значеннями кута змочування. Показано, що макроскопічний кут змочування залежить тільки від усередненої поверхневої енергії і слабо залежить від характеристик нанорельєфа, а нанокапілярні сили корелюють як із параметрами рельєфу поверхні, так і з локальним кутом змочування. Детально обговорено критерії багатомініскового режиму вимірювання капілярних сил в силовій спектроскопії поверхні і перспективи застосування даної методики для енергетичного картування реальної поверхні.

Ключові слова: атомно-силова спектроскопія, нанокапілярні сили, макроскопічний кут змочування, нанорельєф, енергетичне картування реальної поверхні.

The measurements of capillary forces on different diamond-like materials and carbon allotropic modifications taken using a scanning force microscope have been discussed. The amplitude-frequency characteristics of the nanorelief surfaces studied have been widely varied by plasma chemical treatments. The measurements of capillary forces have been compared with the macroscopic values of a wetting angle. It has been shown that a macroscopic wetting angle depends on the averaged surface energy only and is slightly dependent on the nanorelief characteristics, and nanocapillary forces correlate with both surface relief parameters and the local angle of wetting. Criteria for multimeniscus mode of capillary forces measurement in the surface force spectroscopy and the prospects of this procedure application for mapping the real surface energy have been considered in detail.

Keywords: atomic force spectroscopy, nanocapillary forces, macroscopic contact angle, nanorelief, energy mapping of the real surface.

1. Butt H. J., Kappl M. Normal capillary forces // *Advances in colloid and interface science.* – 2009. – **146**, N 1–2. – P. 48–60.
2. Efremov A. A., Lytvyn P. M., Anishchenko A. O., et al. Nanoprobe spectroscopy of capillary forces and its application for a real surface diagnostics // *Semicond. Phys., Quantum Electron. & Optoelectron.* – 2010. – **13**, N 2. – P. 111–124.
3. Israelachvili J. *Intermolecular and Surface Forces.* – CA San Diego: Academic Press, 1998. – 600 p.
4. Lytvyn P. M., Olikh O. Ya., Lytvyn O. S., et al. Ultrasonic assisted nanomanipulations with atomic force microscope // *Semicond. Phys., Quantum Electron. & Optoelectron.* – 2010. – **13**, N 1. – P. 36–42.
5. Wenzel R. N. Resistance of solid surface to wetting by water // *Ind. Eng. Chem.* – 1936. – **28**, N 8. – P. 988–991.
6. Дерягин Б. В. О зависимости краевого угла от микрорельефа и шероховатости смачиваемой поверхности // *ДАН СССР.* – 1946. – **51**, № 5. – С. 357–360.
7. Cassie A. B. D., Baxter S. Wettability of porous surfaces // *Transactions Faraday Society.* – 1944. – **40**. – P. 546–551.
8. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
9. Дорошенко А. А., Куцай А. М., Семенович В. А. и др. Оптическое поглощение аморфных углеродных пленок, осажденных из углеводородной плазмы высокочастотного разряда // *Сверхтв. материалы.* – 1995. – № 1. – С. 3–8.
10. Gontar A. G., Doroshenko A. A., Kutsay A. M., Khandozhko S. I. Synthesis and optical properties of (a-C:H) diamond-like films for anti-reflection coatings // *J. Chem. Vapor Deposition.* – 1995. – **4**, N 1. – P. 15–21.
11. Гонтарь А. Г., Куцай А. М., Хандожко С. И. и др. Наноструктурные особенности морфологии поверхности а-С:Н-пленок, осажденных из углеводородной плазмы // *Сверхтв. материалы.* – 2000. – № 6. – С. 35–39.
12. Novikov N. V., Gontar A. G., Khandozhko S. I. et al. Protective diamond-like coatings for optical materials and electronic devices // *Diamond Relat. Mater.* – 2000. – **9**, N 3–6. – P. 792–795.
13. Kutsay O. M., Gontar A. G., Novikov N. V. et al. Diamond-like carbon films in multilayered interference coatings for IR optical elements // *Ibid.* – 2001. – **10**, N 9–10. – P. 1846–1849.
14. Kutsay O., Loginova O., Gontar A. et al. Surface properties of amorphous carbon films // *Ibid.* – 2008. – **17**, N 7–10. – P. 1689–1691.
15. Diao J., Ren D., Engstrom J. R., Lee K. H. A surface modification strategy on silicon nitride for developing biosensors // *Anal. Biochem.* – 2005. – **343**. – P. 322–328.
16. Dongmo L. S., Villarrubia J. S., Jones S. N. et al. Experimental test of blind tip reconstruction for scanning probe microscopy // *Ultramicroscopy.* – 2000. – **85**. – P. 141–153.
17. Hutter J. L., Bechhoefer J. Calibration of atomic-force microscope tips // *Rev. Sci. Instrum.* – 1993. – **64**, N 7. – P. 1868–1873.
18. Rabinovich Ya. I., Adler J. J., Esayanur M. S. et al. Capillary forces between surfaces with nanoscale roughness // *Adv. Colloid. Interface Sci.* – 2002. – **96**, N 1–3. – P. 213–230.

Ин-т физики полупроводников
им. В. Е. Лашкарева НАН Украины
Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 03.08.11