



НАНОМЕХАНИКА

УДК 539.2:530.145:538.971:621.385.833

И.В. ПОГОЦКАЯ, Т.А. КУЗНЕЦОВА, канд. техн. наук
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск

С.А. ЧИЖИК, чл.-кор.
Президиум Национальной академии наук Беларуси, г. Минск

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ НАНОПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

В работе определен локальный модуль упругости однослойной, поливинилпиридин (ПВП), и двухслойной, полиметилметакрилат с нанесенным на него поливинилпиридином («ПММА+ПВП»), полимерных пленок нанометровой толщины (10–13 нм), сформированных на поверхности кремния методом Ленгмюр—Блоджетт. Эксперимент проводился с использованием метода атомно-силовой микроскопии в режиме статической силовой спектроскопии, позволяющем получать данные об изгибе консоли зонда при его контакте с поверхностью образца. Расчетные оценки проводились на базе математической модели контактного деформирования слоистых систем, учитывающей толщину покрытия и влияние подложки. На основании полученных данных об упругих свойствах тонких покрытий выдвинуто предположение о влиянии сверхтонкой прослойки полимера ПММА на механические свойства двухслойного покрытия вследствие экранирования силовых полей кремния, которые оказывают структурирующее воздействие на нанесенный слой.

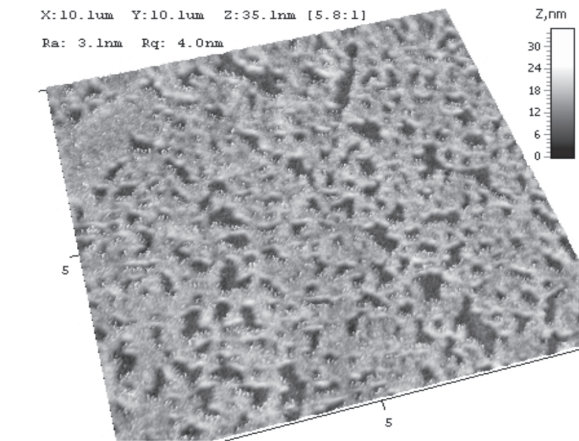
Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, пленки Ленгмюр—Блоджетт, модуль упругости

Введение. Наноструктурированные покрытия малой толщины (10–100 нм) являются структурными элементами микроэлектромеханических систем (МЭМС), а сами материалы обладают качественно новыми свойствами, которые недостижимы для традиционных материалов. Актуальной является разработка адекватных методов исследования пленочных покрытий, определения их физико-механических свойств на наноуровне. На практике для этой цели применяют методы атомно-силовой микроскопии (АСМ). В режиме статической силовой спектроскопии АСМ можно получить данные об изгибе консоли зонда при внедрении его в поверхность образца в виде зависимости «прикладываемая нагрузка — расстояние зонд—образец». Изгиб микроконсоли зонда при сближении с поверхностью образца зависит от глубины вдавливания и упругости покрытия и регистрируется на фотодетекторе.

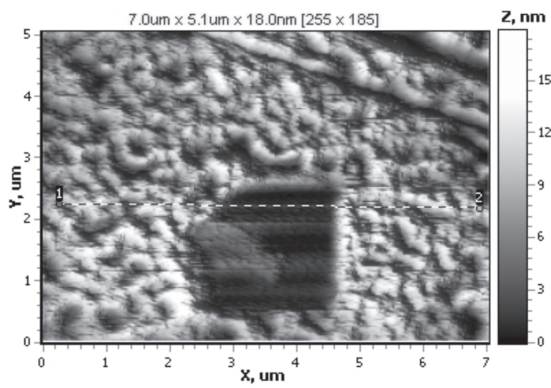
Традиционно интерпретация данных силовой спектроскопии для определения модуля упругости проводится с использованием теории Герца об упругом деформировании сферических тел [1, 2]. Однако изучение упругих свойств покрытий малой толщины требует учета влияния подложки, обладающей отличающимся от образца модулем упругости. Такой подход реализуется с помощью моделей контактного деформирования слоистых систем [3].

Объект исследования. Воспроизводимым способом получения молекулярных моно- и мультислоев, включая высокомолекулярные соединения, является метод Ленгмюр—Блоджетт (ЛБ) [4]. Послойное нанесение вещества на твердую поверхность позволяет контролировать толщину покрытия, увеличивая до желаемой, формировать двухслойные пленки, создавать их структуру путем варьирования поверхностного давления.

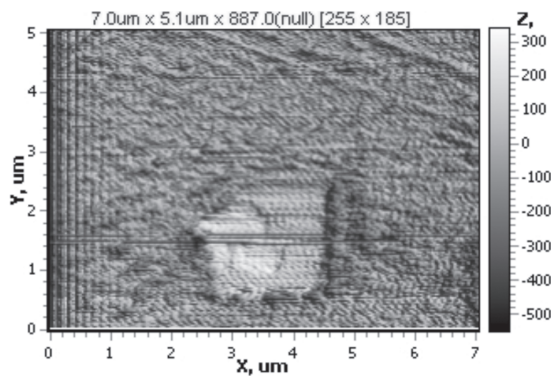
Объектом исследования в работе являлись слоистые системы, которые моделировались нанесением полимерных покрытий, сформированных на поверхности полированного кремния (100) методом ЛБ при поверхностном давлении 11 мН/м: поливинилпиридин (ПВП) толщиной 10–11 нм, полиметилметакрилат (ПММА) толщиной 1 нм, двухслойное покрытие, состоящее из слоя ПММА с нанесенным на него слоем ПВП, общей толщиной 12–13 нм. При таких условиях нанесения структура ЛБ-пленок ПВП представляет собой сетчатую структуру, состоящую из ячеек и фрагментов сплошного слоя в виде слившихся ячеек (рисунок 1 а). Аналогичная структура наблюдается и у двухслойного покрытия «ПММА+ПВП» (рисунок 2 а). Пленка ПММА представляет собой сплошной слой (рисунок 3 а).



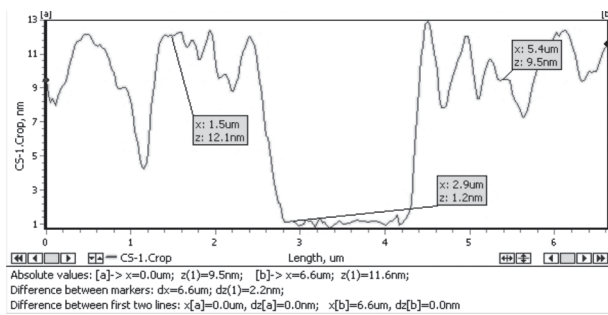
a



б

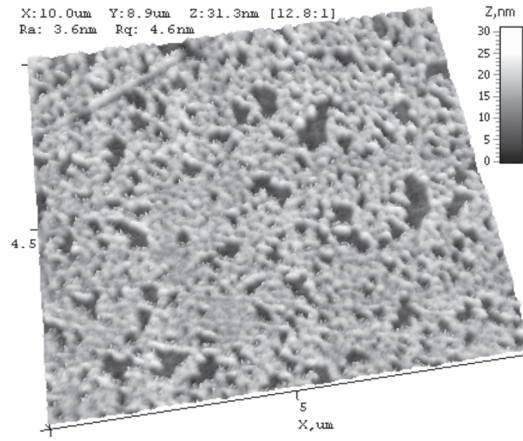


в

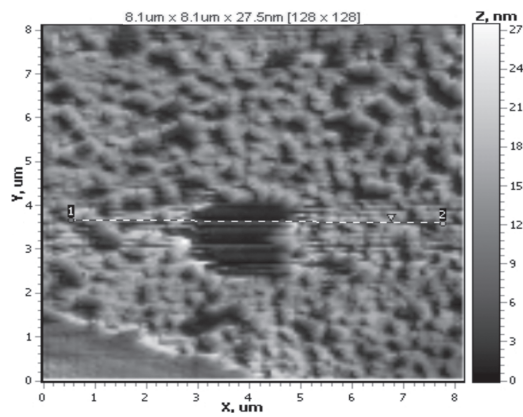


г

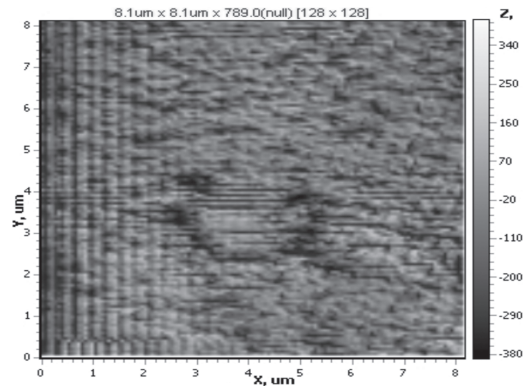
Рисунок 1 — Моделирование слоистых систем нанесением полимерных покрытий: а — 3D-изображение поверхности ПВП; б — 2D-изображение поверхности ПВП с нанесенной на нее царапиной; в — изображение «Torsion» поверхности ПВП с нанесенной на нее царапиной; г — профиль рельефа поверхности ПВП



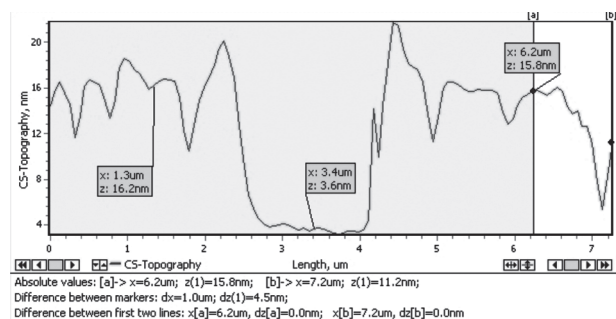
a



б



в



г

Рисунок 2 — Двухслойное покрытие «ПММА+ПВП»: а — 3D-изображение поверхности «ПММА+ПВП»; б — 2D-изображение поверхности «ПММА+ПВП» с нанесенной на нее царапиной; в — изображение «Torsion» поверхности «ПММА+ПВП» с нанесенной на нее царапиной; г — профиль рельефа поверхности «ПММА+ПВП»

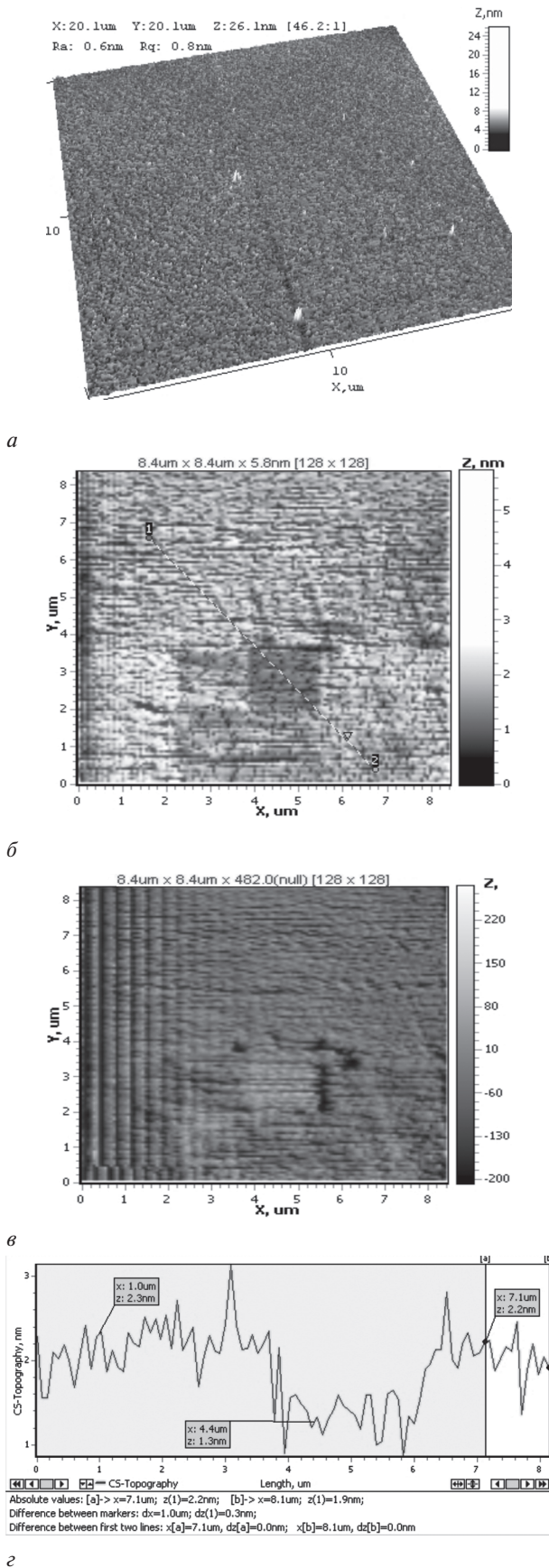


Рисунок 3 — Пленка ПММА: а — 3D-изображение поверхности ПММА; б — 2D-изображение поверхности ПММА+ПВП с нанесенной на нее царапиной; в — изображение «Torsion» поверхности ПММА с нанесенной на нее царапиной; г — профиль рельефа поверхности ПММА

Толщина полимерных покрытий определялась по глубине царапины, нанесенной на поверхность образца в режиме нанозерования (см. рисунки 1 а, 2 а, 3 а). Данный режим позволяет удалять материал с исследуемого участка при сканировании с повышенной нагрузкой (см. рисунки 1 б, 2 б, 3 б). Тот факт, что материал удален с поверхности подложки полностью, проиллюстрирован на изображении «Torsion» (см. рисунки 1 в, 2 в, 3 в), которое представляет собой карту латеральных сил. Наблюдается различие сил трения для полимерных слоев и подложки.

Метод исследования. Исследование поверхностей ЛБ-пленок и проведение статической силовой спектроскопии, позволяющей получить кривые зависимости нагрузки от расстояния зонд-образец [1, 2], выполняли с использованием атомно-силового микроскопа «НТ—206» (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) и стандартного кремниевго зонда NSC 11 (Micromash Co, Эстония) с радиусом закругления 20 нм для образца ПВХ и 30 нм для двухслойного покрытия «ПММА+ПВП». Радиус закругления контролировали по тестовым решеткам TGT (НТ—МДТ, Россия). Жесткость консоли составляла 28 Н/м. Процедура калибровки заключалась в измерении зависимости отклонения консоли зонда от величины его перемещения при контактом взаимодействии с твердой поверхностью. Таким образом определяется однозначное соответствие между расстоянием зонд-образец z_{pos} и величиной отклонения консоли z_{def} . В качестве калибровочного материала в работе использовался монокристаллический образец кремния.

Стандартные методы расчета модуля упругости разработаны для объемных материалов, в то время как определение упругих характеристик тонких пленок требует учета погрешностей, возникающих вследствие влияния физико-механических свойств подложки на отклик АСМ-зонда. Для корректной оценки модуля упругости ЛБ-пленок необходимо использовать подход, учитывающий толщину слоя и влияние подложки, упругие свойства которой отличаются от свойств исследуемого покрытия [3, 5–9].

Результаты индентирования оценивают на основании полученной экспериментальной зависимости глубины индентирования h от величины приложенной нагрузки P . При этом важно оценить соотношение между радиусом пятна контакта a и толщиной измеряемого слоя δ . Деформацию покрытий в диапазоне $a \leq 4\delta$ принято считать упругой [5]. Взаимодействие зонда и образца для малых радиусов пятна контакта ($a < 0,32\delta$) описывается с помощью теории Герца. В случае радиуса пятна контакта, находящегося в диапазоне от $0,32\delta$ до 4δ , взаимодействие описывается с помощью теории контактного деформирования слоистых систем [3, 5]. Количественное описание упругого взаимодействия зонда с поверхностью образца при условии $a > 4\delta$ является некорректным [5]. При проведении эксперимента следует также подбирать радиус индентора для определенной толщины слоя.

Анализ напряженно-деформированного состояния системы «зонд — покрытие на жестком основании» позволил получить следующие выражения для определения модуля упругости тонкого слоя [3]:

$$E_1 = \frac{3PR(1-\mu_1^2)}{4a^3} \text{ при } a < 0,32\delta; \quad (1)$$

$$E_1 = \left[\frac{0,58 \left(\frac{1-\mu_2^2}{E_2(1-\mu_1^2)} \right)^{0,05} \left(\frac{\delta}{a} \right)^{0,33} 3PR(1-\mu_1^2)}{\mu_1^{0,36} 4a^3} \right]^{1/0,95} \quad (2)$$

при $0,32\delta \leq a < 2\delta$;

$$E_1 = \frac{0,52 \delta}{\mu_1^{0,41} a} \left(\frac{4a^3}{3PR(1-\mu_1^2)} - \frac{(1-\mu_2^2)}{E_2(1-\mu_1^2)} \right)^{-1} \quad (3)$$

при $2\delta \leq a \leq 4\delta$.

Зависимость между глубиной погружения индентора в поверхность тонкого слоя и радиусом круга контакта представляет собой выражение: $h = \frac{Aa^2}{R}$, где

$A = -0,0108 \left(\frac{\delta}{a} \right)^2 + 0,1805 \frac{\delta}{a} + 0,5495$ для слоев малой толщины, для блочных материалов $A=1$. Радиус контакта определяется следующим образом:

$$a = 0,9099(-0,1805\delta + 0,2373\sqrt{\delta^2 + 39,0279hR}).$$

Необходимо учитывать ограничения на радиус острия сферического индентора R :

$$0,10323 \frac{\delta^2}{h} \leq R \leq 9,5 \frac{\delta^2}{h}, \quad h < \delta. \quad (4)$$

Ограничивается также отношение характеристик слоя и подложки:

$$0,001 \leq \frac{E_1}{E_2} \frac{1-\mu_2^2}{1-\mu_1^2} \leq 2; \quad 0,25 \leq \mu_1 \leq 0,5; \quad 0,25 \leq \mu_2 \leq 0,5. \quad (5)$$

Значение толщин слоев δ , радиус индентора R , нагрузки P , глубины погружения острия зонда в слой h , используемые в расчетах, определялись экспериментально методом АСМ. P и h рассчитывались по кривым зависимости величины отклонения консоли от величины сближения зонда и поверхности следующим образом:

$$P = kz_{defl}, \quad k = \frac{1}{4} Ew \frac{t^3}{l^3}, \quad h = z_{pos} - z_{defl}. \quad (6)$$

Результаты исследования. Методом АСМ определены морфология поверхности пленок ЛБ: ПВП, ПММА и «ПММА+ПВП». В результате сканирования исследуемых образцов в контактном режиме получены их 2D-изображения и определены толщины покрытий по линиям профиля рельефа поверхности (см. рисунки 1–3).

Результатом проведения процедуры статической силовой спектроскопии является график зависимости величины отклонения консоли АСМ-зонда от величины перемещения поверхности образца по отношению к острию зонда (рисунок 4). Процедура индентирования

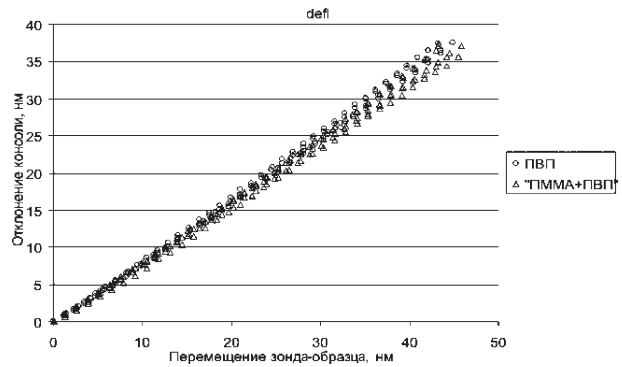


Рисунок 4 — Зависимость отклонения консоли АСМ-зонда от перемещения образца по отношению к острию зонда

проводилась в нескольких точках на участках сплошного слоя полимерных покрытий.

Сочетание экспериментального метода статической силовой спектроскопии и модели контактного деформирования слоистых систем позволило рассчитать модули упругости тонких покрытий ПВП, «ПММА+ПВП» толщиной 10–13 нм с учетом влияния подложки (рисунок 5) (формулы 1–3). Коэффициенты Пуассона слоев полагались равными 0,3. Нагрузки к зонд в процессе проведения эксперимента рассчитывались по формуле (4) и составили 0,12–1,05 мкН.

Измерение локального модуля упругости проводилось в двух точках поверхности для каждого образца. На рисунке 5 проиллюстрировано различие упругих свойств покрытия в зависимости от места проведения индентирования, причиной данного различия является неоднородность структуры полимерных слоев. Таким образом, разброс значения искомой величины модуля упругости зависит от локализации измерений.

Упругие характеристики слоев рассчитывались с использованием гистограмм распределения частот попадания значения модуля упругости в заданные интервалы (рисунок 6 а–г).

За значение модуля упругости слоев принимался диапазон с наибольшей относительной частотой: для ПВП составил 3,95–4,72 ГПа и 5,54–6,35 ГПа, для двухслойного покрытия «ПММА+ПВП» — 2,29–3,02 ГПа, 3,55–4,11 ГПа. Значения локального модуля упругости, рассчитанные по модели Герца, выше в 1,2–2,5 раза значений, рассчитанных при помощи теории контактного деформирования слоистых систем. Таким образом, влияние толщины покрытия и, соответственно, влияние подложки являются определяющими

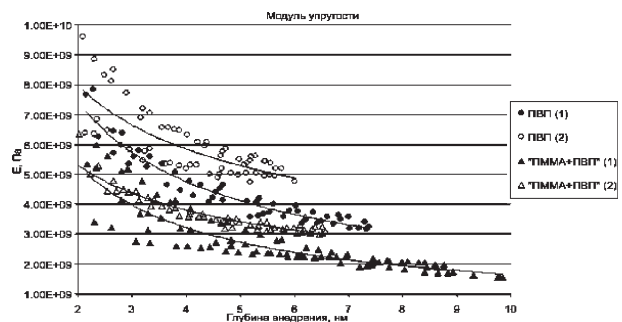


Рисунок 5 — Локальный модуль упругости покрытия ПВП, «ПММА+ПВП», измеренный в двух точках: (1) и (2)

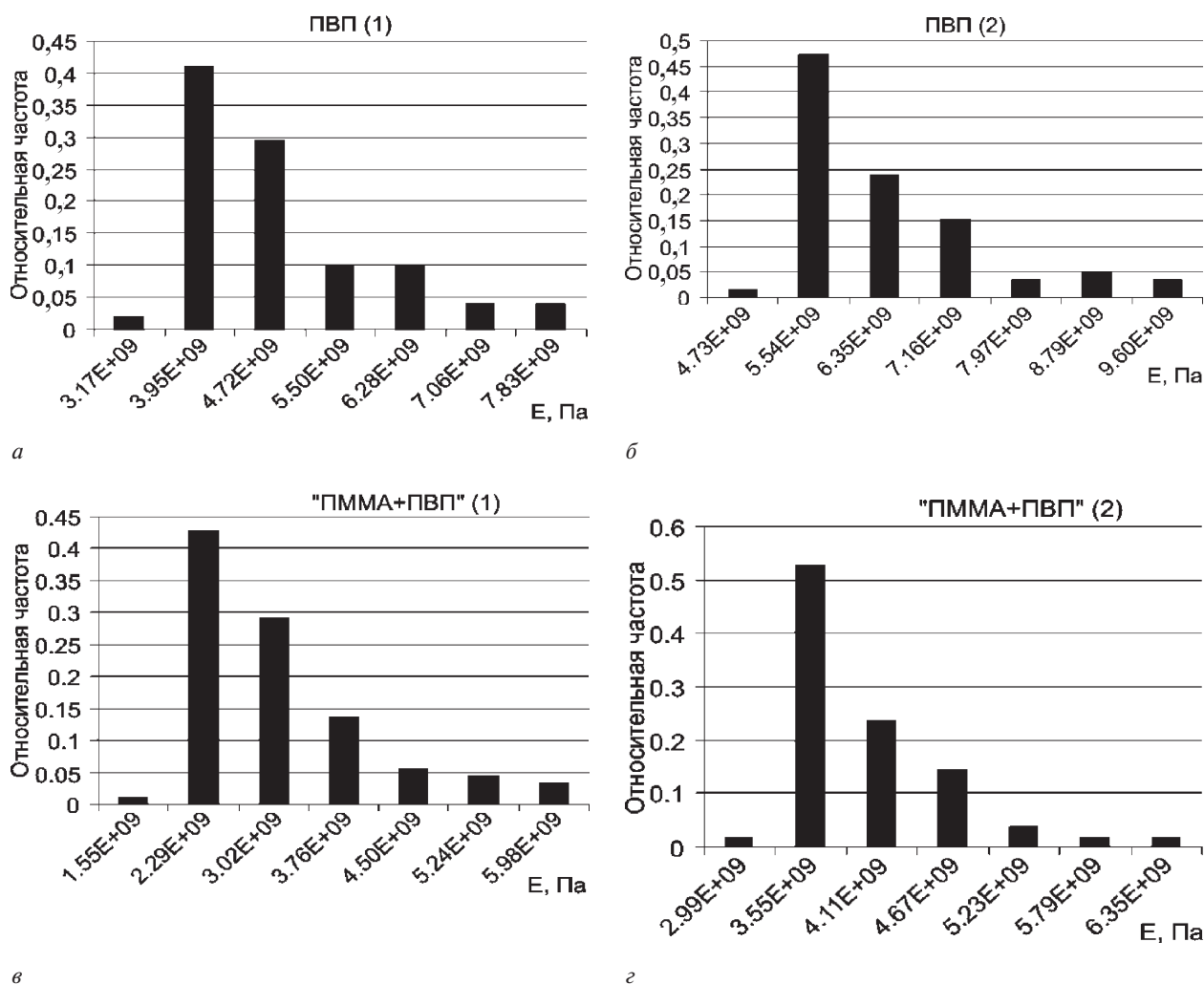


Рисунок 6 — Гистограммы относительных частот модуля упругости ПВП (а, б), «ПММА+ПВП» (в, г)

при оценке упругих характеристик тонких слоев методом АСМ.

Значения модуля упругости поверхностных слоев определены в предположении, что контакт между зондом и покрытием является упругим. Отметим, что модуль упругости образца ПВП больше по сравнению с двухслойным покрытием «ПММА+ПВП» той же толщины. Можно сделать предположение, что причиной тому является наличие тонкой прослойки ПММА толщиной 1 нм между подложкой и слоем ПВП. Сложно предположить, что упругие свойства ПММА сверхмалой толщины оказывают влияние на модуль упругости двухслойного покрытия. Видимо промежуточный слой экранирует более мощные силовые поля подложки, снижает структурирующее воздействие поверхности кремния с высокой поверхностной энергией на слой ПВП.

Заключение. Сочетание экспериментального метода АСМ в режиме статической силовой спектроскопии при корректно выбранном радиусе острия индентора и теоретической модели контактного деформирования слоистых систем, учитывающей толщину покрытия и влияние подложки, эффективно при определении упругих свойств наноструктурированных материалов.

В работе показана возможность определения локального модуля упругости поверхностного слоя тол-

щиной 10–13 нм в предположении упругого характера контакта острия зонда и покрытия: 3,95–4,72 ГПа и 5,54–6,35 ГПа для ПВП в диапазоне глубин внедрения 2–7 нм; 2,29–3,02 ГПа, 3,55–4,11 ГПа для двухслойного покрытия «ПММА+ПВП» в диапазоне 2–10 нм. Разброс значений модуля упругости слоев зависит от локализации измерений вследствие неоднородности структуры образцов.

Выдвинуто предположение о влиянии сверхтонкой прослойки ПММА на механические свойства двухслойного покрытия «ПММА+ПВП» вследствие ее экранирования силовых полей кремния, оказывающих структурирующее воздействие на нанесенный полимерный слой. Таким образом, «ПММА+ПВП» обладает более низким модулем упругости по сравнению с пленкой ПВП той же толщины.

Данные тонкие полимерные пленки используются при модифицировании контактных поверхностей миниатюрных прецизионных механизмов и микроэлектромеханических систем.

Список литературы

1. Сулов, А.А. Сканирующие зондовые микроскопы / А.А. Сулов, С.А. Чижик // *Материалы, технологии, инструменты*. – 1997. – Т. 2, № 3. – С. 73–89.
2. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород: РАН Институт физики микроструктур, 2004. – 110 с.

3. Макушкин, А.П. Напряженно-деформируемое состояние упругого слоя при внедрении в него сферического индентора. 1. Определение контактного давления / А.П. Макушкин // Трение и износ. — 1990. — Т. 11, № 3. — С. 423–434.
4. Блинов, Л.М. Ленгмюровские пленки / Л.М. Блинов // Успехи физических наук. — 1988. — Т. 155, № 3. — С. 443–480.
5. Айзикович, С.М. Контактные задачи теории упругости для неоднородных сред / С.М. Айзикович [и др.]. — М.: Физматлит, 2006. — 240 с.
6. Micromechanical properties of elastic polymeric materials as probed by scanning probe microscopy / S.A. Chizhik [et al.] // Langmuir. — 1998. — Vol. 14, № 9. — pp. 3012–3015.
7. Surface Nanomechanical Properties of Polymer Nanocomposite Layers / V.V. Tsukruk [et al.] // Langmuir. — 2001. — Vol. 17. — pp. 6715–6719.
8. Силовая спектроскопия нанослоев полимеров на жесткой подложке / С.А. Чижик [и др.] // Материалы конференции БелСЗМ-4, г. Гомель, 24–25 окт. 2000 г. — С. 14–18.
9. Погоцкая, И.В. Оценка упругих свойств покрытий нанометровой толщины методом статической силовой спектроскопии / И.В. Погоцкая, С.М. Айзикович, С.А. Чижик // Трение и износ, 2010. — Т. 31, № 3. — С. 254–258.

Pogotskaia I.V., Kuznetsova T.A., Chizhik S.A.

Elastic Modulus Determination of Nanolayers by the Atomic-Force Microscopy Method

We defined the local elastic modulus of single layer, polyvinylpyridine (PVP), and two-layer, polymethylmethacrylate coated with a polyvinylpyridine (PMMA+PVP). Polymer films with nanometer thickness (10–13 nm) formed on the silicon surface using the Langmuir-Blodgett method. The experiment was conducted using the static force spectroscopy mode of atomic force microscopy method provides data about the bending of the console of the probe during its contact with the surface of the sample. Estimates were based on a mathematical model of contact deformation of layered systems, taking into account the thickness of the coating and the effect of the substrate. Based on the data of the elastic properties of thin coatings has been suggested the influence of the hyperfine polymer layer of PMMA to the properties of two-layer coating as a result of its force fields of silicon screening, which have a structuring effect on the inflicted layer.

Поступила в редакцию 01.03.2011.