

УДК 539.3

*О.К. ГАРИШИН¹, А.Ю. БЕЛЯЕВ², Р.И. ИЗЮМОВ²**¹Институт механики сплошных сред УрО РАН**²Пермский государственный технический университет*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТКЛИКА ЗОНДА АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА НА ВНЕДРЕНИЕ В ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА С ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ*

При исследовании материалов контактным методом с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) получают кривые, описывающие зависимость силы на инденторе F от глубины внедрения зонда u . Если материал структурно неоднородный, то при пошаговом сканировании поверхности зависимости $F(u)$ в разных точках будут различаться. Правильная расшифровка полученной экспериментальной информации невозможна без использования методов математического моделирования. Основная цель исследования состояла в исследовании связи вида кривых $F(u)$ и формы частицы наполнителя в толще матрицы, а также ее ориентации. В упругую конечно-деформируемую полуплоскость, содержащую абсолютно жесткое включение, внедряли жесткий зонд АСМ со скругленной вершиной. Нелинейно-упругую краевую задачу рассматривали в двумерной постановке для случая обобщенных плоских деформаций. Построены зависимости $F(u)$ для включений в виде тонкой плоской пластинки, квадрата и круга. Полученные результаты показали, что предложенный подход позволяет оценить форму и ориентацию частиц наполнителя в полимерной матрице.

Развитие современной экспериментальной и вычислительной техники позволяет сегодня ставить и решать такие задачи механики структурно-неоднородных сред, которые несколько десятилетий назад считались практически неразрешимыми. В полной мере данное утверждение относится к методам наноиндентации, т.е. определению свойств материала по исследованию механического отклика поверхности материала на вдавливание наносенсора атомно-силового микроскопа (АСМ) [1]. Эта методика открывает новые горизонты для понимания тех структурных механических и физических процессов, что происходят в материале на уровне, когда среду еще можно считать континуумом, но уже надо учитывать эффекты, связанные с молекулярными особенностями строения вещества.

В настоящее время наноиндентацию успешно применяют при измерении упругого модуля, параметров упрочнения [2], ползучести [3]. Но эти задачи составляют лишь малую часть возможностей того, что предоставляет данный подход для фундаментальных исследований в материаловедении, особенно с точки зрения развития нанотехнологий.

Высочайшая точность экспериментального получения зависимостей между силой на инденторе и его перемещением позволяет непосредственно наблюдать такие нанопроцессы, как появление дислокаций, возникновение сдвиговой неустойчивости, фазовые переходы и многие другие явления, недоступные для ранее известных технологий [4–6].

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-08-00339) и Министерства промышленности, инноваций и науки Пермского края (грант 07-08-96016р_урал_a) и гранта государственной поддержки ведущих научных школ № НШ–3717.2008.1.

Атомно-силовая микроскопия позволяет получать информацию не только о геометрических, но и о механических особенностях внутреннего строения структурно-неоднородных материалов на наномасштабном уровне. Зонд АСМ сканирует выбранную поверхность образца. Получаемые при этом экспериментальные данные представляют собой зависимости между координатами точек сканирования, силой реакции, действующей на зонд, глубиной проникновения вершины щупа в исследуемый материал и отклонением конца консоли зонда. Эти результаты сами по себе (без дополнительных знаний о предмете исследований) малоинформативны, поэтому требуется их дальнейшая теоретическая расшифровка с привлечением различных физических и механических моделей. Один из таких подходов и описывается в данной работе.

Предметом исследований являлись полимерные дисперсно наполненные нанокompозиты. Цель исследований состояла в моделировании механического отклика на внедрение зонда АСМ в структурно-неоднородный материал и попытке связать этот отклик с формой и ориентацией дисперсных частиц наполнителя и глубиной их внедрения в приповерхностный слой. Решение этой задачи позволит исследовать не только поверхность нанокompозита, но и то, что расположено под ней. В результате появляется возможность существенно расширить нашу информацию о структуре материала на той же базе экспериментальных данных, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии.

Расчетная схема краевой задачи, на основе решения которой проводились модельные исследования, приведена на рис. 1. В упругую конечно-деформируемую полуплоскость, содержащую абсолютно жесткое включение, внедряли жесткий зонд АСМ со скругленной вершиной. На границе контакта зонда и образца выполнялось условие полного прилипания без проскальзывания в процессе нагружения. Нижняя граница образца находилась в полном контакте (без отрывов и проскальзывания) с абсолютно жесткой плоскостью.

Толщина образца намного превышала расстояние от включения до поверхности (h). L – характерный размер частицы в горизонтальной плоскости. Его принимали равным 50 нм. Радиус скругления конца зонда $R = 10$ нм, половина угла раскрытия конуса $\alpha = 20^\circ$. Это типичные параметры современных зондов АСМ. Нелинейно-упругую краевую задачу решали методом конечных элементов в двумерной постановке для случая обобщенных плоских деформаций. В результате получали зависимости силы реакции на инденторе F от глубины его внедрения в материал u .

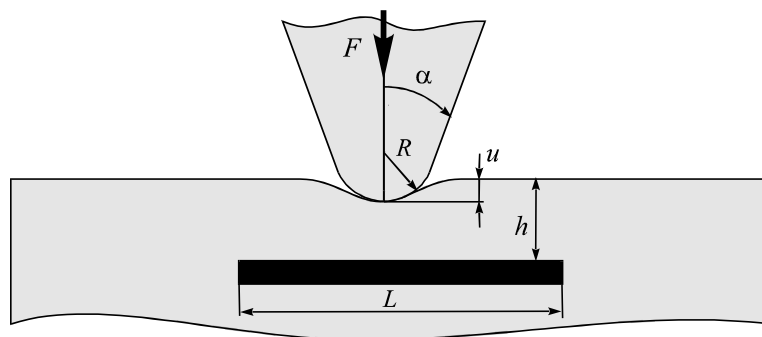


Рис. 1. Расчётная схема краевой задачи о внедрении зонда АСМ в полимерный материал, содержащий жесткое включение

На данном этапе исследований считали, что материал образца чисто упругий, т.е. вязкие и пластические свойства не учитывали. Механические свойства полимерной матрицы описывали с помощью Неогукового потенциала:

$$w = C_T (\text{tr} \mathbf{B} - 3), \quad (1)$$

где C_T – упругая константа Трелоара, равная половине начального модуля сдвига, \mathbf{B} – левый тензор Коши Грина в полярном разложении деформационного градиента среды. При дальнейших расчетах принимали C_T равным 1 нН/нм^2 .

В работе были рассмотрены три типа включений: круглое, квадратное, а также в виде тонкой пластины. Для каждой заданной формы включения решали несколько вариантов задачи, различающихся глубиной расположения частицы от поверхности матрицы, а также положением точки контакта зонда и поверхности по отношению к включению.

Зону сканирования поверхности модельного «образца» выбирали так, чтобы она перекрывала всю область возмущения, провоцируемого данным включением. Сканирование начали от точки поверхности ($l = 0$), над осью симметрии включения, с шагом в $12,5 \text{ нм}$. Для всех типов частиц при $l < L/2 = 25 \text{ нм}$ зонд находился над включением, а при $l > L/2$ – рядом с ним. Значение $l = 0 \text{ нм}$ соответствовало точке, лежащей на оси симметрии включения.

Кроме того, варьировали и глубину залегания частицы h , которая при расчетах принимала значения $1, 5, 10, 20, 50$ и 75 нм . Таким образом, для данных геометрических характеристик системы ($L = 50 \text{ нм}$ и $R = 10 \text{ нм}$) получали массив данных $F(u)$ размерности 5×6 (5 точек по горизонтали и 6 точек по вертикали).

На рис. 2 показаны расчетные зависимости силы F от расстояния до оси симметрии включения по горизонтали l и по вертикали h . Глубина внедрения конца зонда u в каждой расчетной точке составляла 10 нм . На рис. 2, а и в по оси ординат отложены значения F , соответствующие этой глубине, а на рисунках 2, б и 2, г значения F , отнесенные к максимальному ее значению F_{max} (в точке над центром симметрии включения). Зависимости $F(h)$ на рисунках 2, в и 2, г приведены для значений $l = 0$.

Полученные результаты показали, что данный подход действительно позволяет оценить форму и ориентацию частиц наполнителя в полимерной матрице, поскольку расчетные кривые для разных типов включений имеют хорошо выраженные отличия по форме. Из графиков видно, что наибольшее сопротивление вдавлению зонда АСМ оказывает квадратное включение, а наименьшее – тонкая пластина.

Расчеты также показали, что при достаточно малых глубинах залегания включений (до 40 нм) величина h не оказывает существенного влияния на форму кривых (хотя количественные отличия, естественно, имели место). При дальнейшем росте h различие между кривыми начинают постепенно сглаживаться, и при глубинах более 50 нм данный подход перестает работать. Таким образом, было установлено, что глубина приповерхностного слоя, на котором возможен эффективный зондаж нелинейно-упругой среды с помощью атомно-силовой микроскопии, составляет примерно $0\text{--}40 \text{ нм}$.

В процессе модельных исследований была рассмотрена ситуация когда исследуемый материал является высоконаполненным нанокомпозитом (т.е. когда

объемная концентрация частиц наполнителя близка к предельной). В таких системах включения расположены достаточно близко друг к другу, что затрудняет определение формы отдельных частиц вышеизложенным методом. Однако данный подход позволяет оценить степень неоднородности распределения частиц в приповерхностном слое: наличие в нем кластеров и агломератов из контактирующих частиц – или, наоборот, пустот, в которых находится только полимерная матрица.

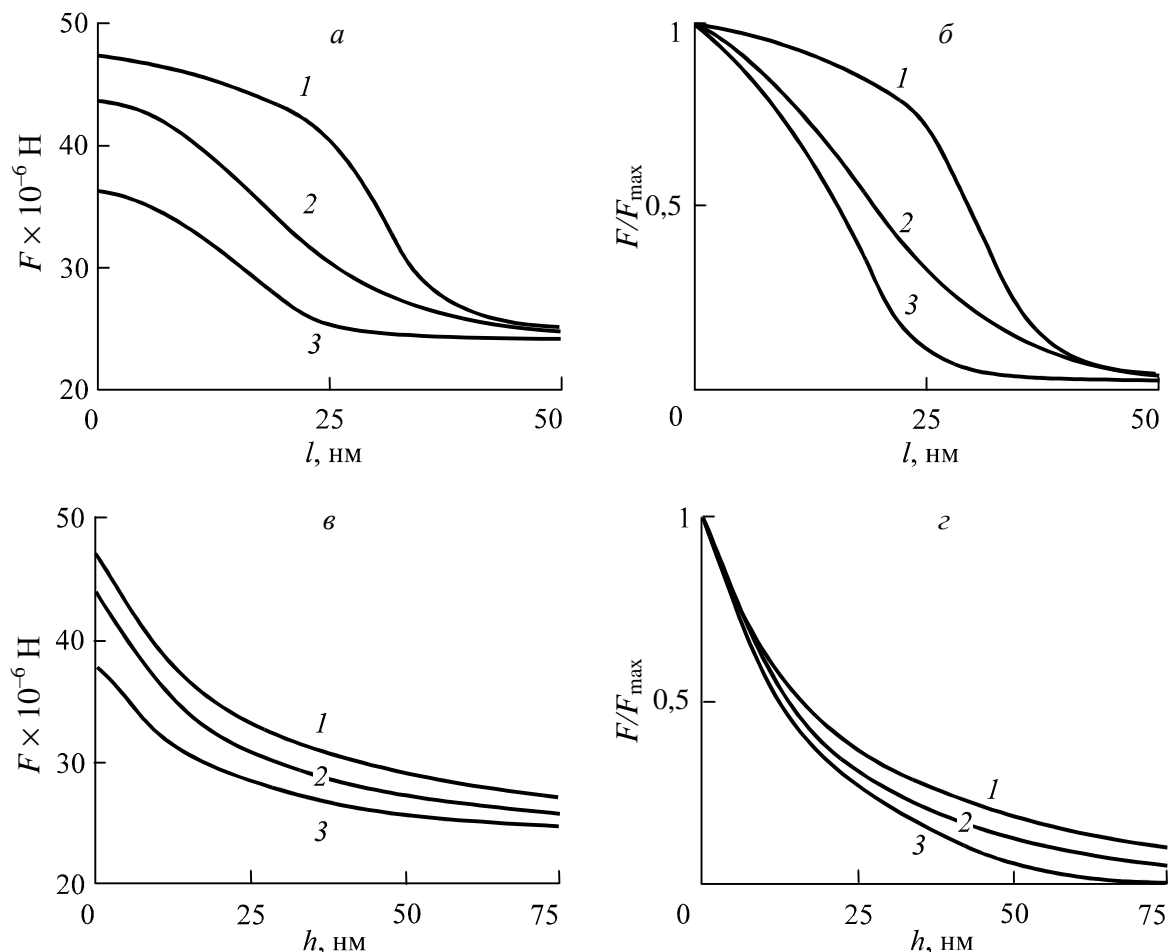


Рис. 2. Зависимости силы реакции зонда F и F/F_{max} от расстояния до точки над осью симметрии включения по горизонтали l (а, б) и по вертикали (в, г):
1 – квадратное включение, 2 – круглое включение, 3 – тонкая пластина

Для оценки границ применимости данного подхода была решена следующая краевая задача, расчетная схема которой приведена на рис. 3. Рассматривался случай, когда в приповерхностном слое композитной системы имеется область, в которой отсутствуют частицы (т.е. имеется «впадина»). При моделировании считали что «впадина» заполнена нелинейно-упругим полимером, а остальная область состоит из значительно более жесткого материала. Понятно, что если размер «впадины» намного превышает размер кончика зонда, то в процессе сканирования такая зона будет легко обнаружена и по виду кривой $F(u)$ можно оценить ее глубину и размеры. Ситуация, однако, усложняется, когда радиус конца зонда становится соизмеримым с размером «впадины».

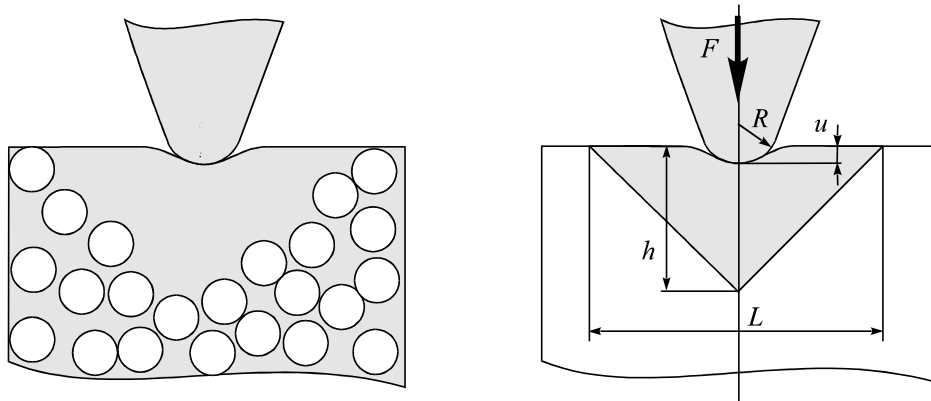


Рис. 3. Моделирование «впадины» в приповерхностном слое полимерного нанокompозита

В ходе исследования данной ситуации по вышеизложенной методике (т.е. с помощью анализа формы кривых $F(u)$ и $F(l)$) было установлено, что зависимости $F(u)$ не убывают монотонно при движении зонда в сторону увеличения глубины впадины, а в какой-то момент начинают возрастать. На рис. 4 приведены зависимости $F(u)$, построенные для нескольких «контрольных точек». Глубина «впадины» h равнялась 25 нм, ширина L – 50 нм. Аналогичные результаты получились и для случая, когда треугольную впадину заменили на полукруглую (радиус впадины равнялся 25 нм). Соответствующие зависимости приведены на рис. 5.

Данный эффект проявлялся на любой глубине внедрения зонда (что видно на рис. 4 и 5). На рис. 6 представлена зависимость $F(l)$ для полукруглой впадины при постоянной величине $u = 7,5$ нм. Расчеты также показали, что размер впадины оказывает существенное влияние на данный эффект. Пик возрастания напряжений в центре симметрии тем меньше, чем больше размер «впадины».

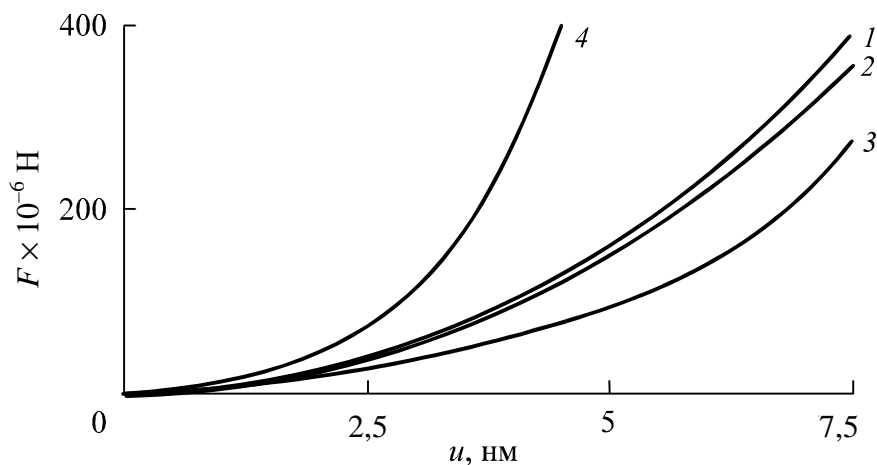


Рис. 4. Зависимости $F(u)$ в контрольных точках для треугольной впадины: 1 – на оси симметрии, 2 – на расстоянии 5 нм от оси, 3 – 10 нм от оси, 4 – 15 нм от оси

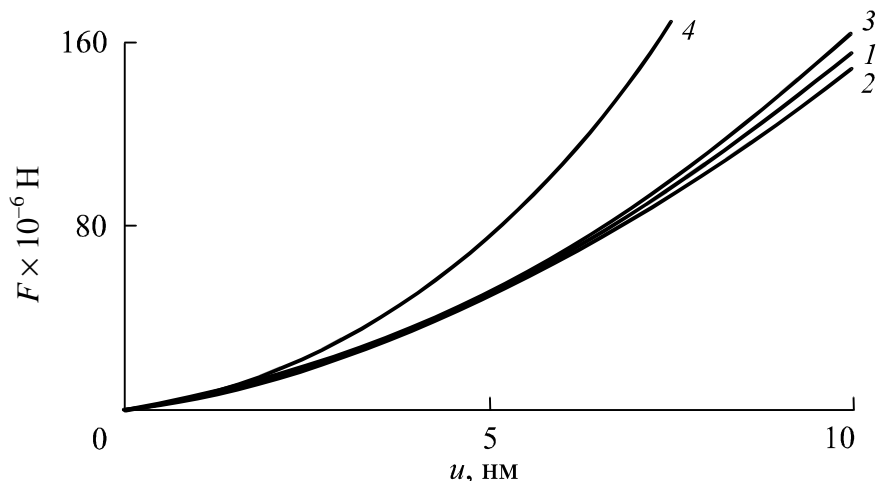


Рис. 5. Зависимости $F(u)$ в контрольных точках для полукруглой впадины: 1 – на оси симметрии, 2 – на расстоянии 5 нм от оси, 3 – 10 нм от оси, 4 – 15 нм от оси

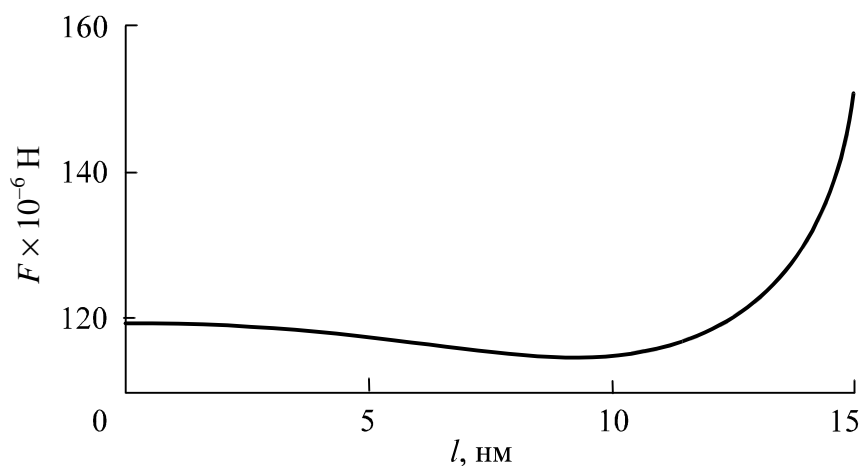


Рис. 6. Зависимость $F(l)$ для полукруглой впадины при постоянной величине $u = 7,5$ нм

Возрастание силы сопротивления внедрению в центре «впадины» можно объяснить следующим образом. В случае если ее ширина становится соизмерима с радиусом конца зонда R , существенно возрастает концентрация напряжений в зазорах между дном впадины и щупом, причем это возрастание нелинейно зависит от величины зазора. Пока конец щупа АСМ находится у края впадины, у материала имеется возможность достаточно свободно деформироваться в противоположную от него сторону. Сопротивление внедрению определяется только близостью к поверхности одной стороны впадины. Если же щуп находится посередине, то в действие вступают обе ее стороны. Материал оказывается как бы «зажатым» сверху между дном впадины и зондом. В результате объемные напряжения резко возрастают, а с ними растет и сила F . Таким образом, можно сделать вывод, что получение достоверной информации возможно только тогда, когда радиус конца зонда значительно меньше размеров

исследуемой неоднородности (примерно на порядок) и возникновение вышеописанного эффекта может служить одним из критериев применимости данной методики.

В качестве выводов можно сказать, что проведенные исследования показали перспективность предлагаемого подхода к расшифровке полученных с помощью атомно-силового микроскопа опытных данных о структуре нанокompозитов. Математическое моделирование различных возможных ситуаций, возникающих при контакте зонда и поверхности образца, дают экспериментатору возможность с большей надежностью интерпретировать полученную экспериментальную информацию и избежать многих ошибок, связанных с неправильным определением области возможного применения атомно-силовой микроскопии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Schuh C.A. Nanoindentation studies of materials // *Materials Today*. – 2007. – Vol. 9. – No 5. – P. 32–40.
2. Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented indentation / M. Dao, N. Chollacoop, K.J. Van Vliet, T.A. Venkatesh, S. Suresh // *Acta Materialia*. – 2001. – Vol. 49. – B.19. – P. 3899–3918.
3. Fischer-Cripps A.C. Nanoindentation and indentation measurements // *Mater. Sci. Eng.* – 2004. – Vol. 44. – P. 91–102.
4. Петржик М.И., Шатанский Д.В., Левашов Е.А. Современные методы оценки механических и трибологических свойств функциональных поверхностей // *Высокие технологии в промышленности России: тр. 10 Междунар. науч.-техн. конф.* – М., 2004. – С. 406–409.
5. Мачихин В.Б., Арзамасцов А.А. Двухмерная модель структуры материала в процессе наноиндентирования [Электронный ресурс] // *Исследовано в России*. – 2003. – URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/190.pdf>
6. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – Н.-Новгород: Изд-во ин-та физики микроструктур РАН, 2004. – 115 с.

Получено 01.05.2009.