

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА “MD-AFM” ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ КОНДЕНСАЦИИ АДсорбЦИОННО- ПЛЕНОЧНОЙ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА

С.Д.АЛЕКПЕРОВ

*Институт физики НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33*

Приведены результаты исследования начальных стадий формирования адсорбционно-пленочной воды на поверхности графита при повышенной влажности. Эксперименты проводились с помощью атомно-силового микроскопа, работающего в специальном режиме “MD-AFM”. Определены факторы, влияющие на точность измерения параметров данных процессов при использовании атомно-силового микроскопа.

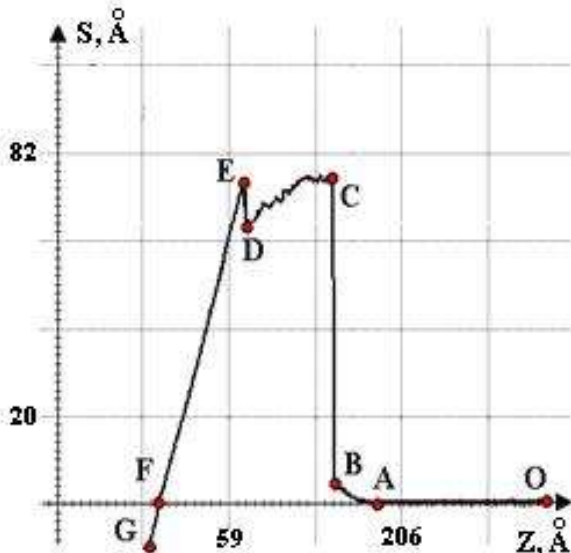
ВВЕДЕНИЕ

В последние годы для изучения процессов адсорбции воды на различных поверхностях все чаще применяются методы атомно-силовой микроскопии (АСМ) [1-3]. Одной из главных задач является понимание степени влияния толщины слоев адсорбата на алгоритмы отображения при исследовании поверхности с помощью АСМ. Однако в силу ряда причин использование для этих целей традиционных режимов АСМ не позволяет получить необходимой информации о параметрах адсорбированных пленок воды [4,5]. Для этого в данной работе был использован АСМ, работающий в специальном режиме “MD-AFM” [6]. Поскольку острие зонда микроскопа при определенных условиях само может стать центром конденсации, особенно при повышенной влажности, то решалась задача изучения динамики этого процесса, начиная с начальной фазы. При этом необходимо было получить набор силовых кривых и карты их параметров, характеризующих взаимодействие зонда микроскопа с подложкой и адсорбционными слоями воды на ее поверхности. Особый интерес представляло изучение данного процесса при повышенной влажности. В этом случае на поверхности образуются наноклапты (а не слои) адсорбционно-пленочной воды, легко идентифицируемые по своей форме, что облегчает исследование самых начальных этапов процесса конденсации.

РЕЖИМ “MD-AFM” И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В атомно-силовой микроскопии основным информационным сигналом при сканировании поверхности является сигнал отклонения кантилевера по нормали к плоскости сканирования, а также сигнал отклонения кантилевера в плоскости, параллельной плоскости сканирования [7]. Эта часть алгоритма является общей для всех режимов АСМ, что касается регистрации сигнала при подводе и отводе зонда, то здесь алгоритм у всех стандартных режимов АСМ разный. Напомним, что регистрация сигнала в процессе подвода зонда к поверхности и отвода от нее дает силовую кривую $S(Z)$, т.е. кривую зависимости величины изгиба кантилевера S от положения поверхности Z (если перемещаемый элемент – поверхность). Главной особенностью режима “MD-AFM” является то, что траектория движения зонда при подводе-отводе здесь существенно отличается от траекторий движения зонда при стандартных режимах работы АСМ. Алгоритм исследования образца в режиме “MD-AFM” состоит в следующем. Зонд, двигаясь по П-образной траектории в вертикальной плоскости, сканирует исследуемый участок шаг за шагом, измеряя в каждой точке силовую кривую. Принципиальной особенностью алгоритма движения зонда является перемещение из точки в точку при отсутствии

взаимодействия между зондом и поверхностью. В процессе сканирования на полученных силовых кривых можно выделить ряд характерных точек, положение которых связано с особенностями процесса взаимодействия зонда с исследуемой поверхностью. На Рис.1 представлена типичная силовая кривая подвода для сложной системы – слоя адсорбированной воды на поверхности графита. По оси ординат отложена величина регистрируемого смещения конца кантилевера с зондом – S , по оси абсцисс – задаваемая координата положения образца по вертикали – Z . Здесь точка A – начало бесконтактного взаимодействия, точка B –



характеризует градиент взаимодействия зонда с поверхностью, который равен жесткости кантилевера, точка C – это точка касания зондом адсорбционного слоя, точка D – характеризует градиент взаимодействия зонда с поверхностью (который равен жесткости кантилевера) внутри адсорбционного слоя, точка F – точка равенства сил отталкивания и притяжения (положение недеформированной поверхности).

Рис.1.

Силовая кривая подвода для системы «пленка адсорбата – поверхность графита».

Таким образом, форма и размеры силовой кривой в большой степени зависят от коэффициента упругости кантилевера, что, в первом приближении, определяет характер взаимодействия зонда с поверхностью [8]. Поэтому, зная этот параметр, а также размеры и форму острия зонда, можно, кроме получения топографии поверхности, одновременно определить различные физико-химические характеристики как самой поверхности, так и находящихся на ней адсорбционных слоев.

Измерения проводились в специальной камере в изотермических условиях (293К) в диапазоне относительной влажности окружающей среды от 10% до 96% (относительная влажность измерялась на термогигрометре “Wendox” с точностью ~1%). Во всех экспериментах использовался стандартный пирамидальный зонд из нитрида кремния (Si_3N_4) с коэффициентом упругости кантилевера ~0,2Н/м, радиусом острия зонда ~65нм и углом конусности острия зонда ~37°. При изменении относительной влажности на поверхности реализовывались различные состояния: от монослоя адсорбированных молекул до состояния капиллярной конденсации (эти состояния были идентифицированы путем измерения изотерм сорбции). Образцом служила поверхность монокристаллического графита. На этой поверхности легко получить большие атомарно-гладкие площадки, и на ней практически не адсорбируются кислород и другие газы, что позволяет получить изображение поверхности с атомарным разрешением даже на воздухе. Кроме того, высокая однородность и плоскостность поверхности графита минимизирует влияние рельефа на величины и формы силовых кривых, получаемых АСМ. Вдобавок, адсорбированные пленки воды на поверхности графита достаточно хорошо изучены. Так на изотерме сорбции воды на монокристалле графита можно выделить три характерных участка, в которые легко попадают условия измерений: 1) единичные молекулы на поверхности (p/p_s : 0% ÷ 5%); 2) островковые пленки воды (p/p_s : 15% ÷ 60%); 3) сплошная пленка воды с нанокляпями (p/p_s : 60% ÷ 100%).

Таким образом, при рассмотрении полученных результатов можно считать, что в зависимости от величины влажности окружающей среды на поверхности графита изменяется количество молекул воды, и различия, получаемые на силовых кривых, вызваны именно этими изменениями (совместно с изменениями количества воды на зонде), поэтому основным объектом нашего рассмотрения является система «зонд–молекулы воды–поверхность графита». В случае картирования результатов по исследованному участку, представляемому возможностями используемой методики “MD-AFM”, в определенной степени можно разделить вклад, вносимый водой на зонде (постоянная составляющая), от вклада, вносимого непосредственно водой на поверхности (меняющаяся составляющая).

Исследования проводились следующим образом. Предварительно поверхность графита была исследована в контактном режиме (т.е. в режиме “C-AFM”), что показало атомарно-гладкую поверхность, на которой встречались лишь ступеньки высотой в несколько ангстрем и отдельные точечные дефекты. Затем выбранный участок графита сканировался в режиме “MD-AFM”. В каждой точке сканирования регистрировались (Рис.1): координата точки механического контакта зонда с поверхностью “*F*”; расстояние между координатами точки “*C*” – начала «скачка» зонда к поверхности графита и координатами точки “*E*” – точкой контактного равновесия (координата недеформированной поверхности). После получения изображений на них выбирались интересующие области или точки, в которые позиционировался зонд АСМ, и с интервалом 30 секунд снимались силовые кривые подвода зонда к поверхности графита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, при нормальных условиях окружающей среды ($p/p_s=55\%$) на поверхности графита находится высокоподвижный слой воды (двумерный пар) [9], при этом нанокapли адсорбционно-пленочной воды образуются при более высоких относительных влажностях и при условии наличия центров конденсации на поверхности графита. Исчезновение центров конденсации приводит к переходу конденсированной жидкости в двумерный пар. Прямым доказательством того, что формирование нанокapлей происходит на структурно-морфологических дефектах, являются выполненные в данной работе эксперименты по зарождению нанокapлей в месте контакта зонда с поверхностью графита в условиях высокой влажности ($\geq 90\%$). Другими словами, наличие постоянных дефектов на поверхности графита приводит к формированию на них стационарной жидкой фазы при определенных значениях влажности (как уже отмечалось, для системы «кремниевый зонд – графит» это наблюдается при относительной влажности более 90%). При повышенной влажности ($\geq 90\%$) контакт зонда с поверхностью вызывал процесс конденсации или переноса на поверхность дополнительных молекул воды, что приводило к образованию капиллярного мениска вокруг контактной точки. Как следствие вокруг контакта «зонд – поверхность» возникала и начинала расти нанокapля. Измерения и анализ силовых кривых показали, что контакт зонда с поверхностью прежде всего увеличивает скорость конденсации воды в точке контакта.

Процесс конденсации и формирования нанокapли был зарегистрирован при непрерывном снятии силовых кривых в одной точке с интервалом в 30 сек. На Рис.2 изображены в одном масштабе силовые кривые подвода, полученные во время этого процесса. Кривая на Рис.2(а) – начальная, на Рис. 2(б) – промежуточная, на Рис.2(в) – конечная силовая кривая. Цифрами обозначены расстояния от поверхности до зонда, расположенного в этих точках. Очевидно, что зонд на поверхности графита становится центром конденсации водяных паров, и вокруг

него образуется мениск конденсированной воды, который он сам и исследует. Если прервать непрерывное снятие силовой кривой и отвести зонд от поверхности, мениск исчезает.

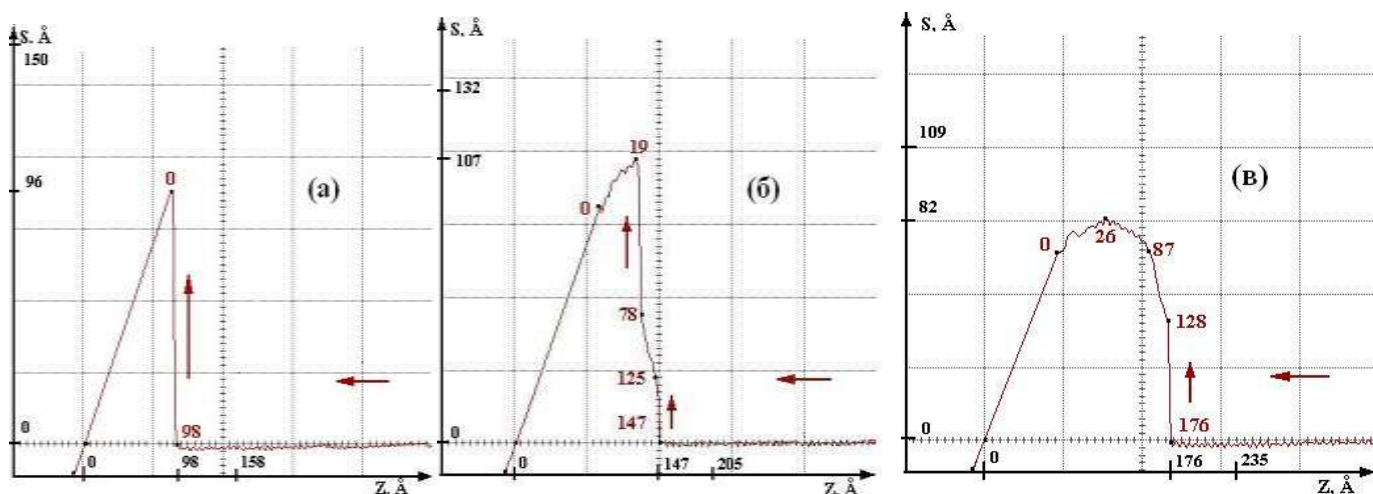


Рис.2.

Силовые кривые подвода, полученные с интервалом в 30 секунд в одной точке поверхности графита в условиях повышенной влажности ($\geq 90\%$) (получены после контакта зонда с поверхностью).

Другими словами, силовые кривые на Рис.2 отражают зарождение и динамику роста капиллярного мениска или нанокაпли. Кривая на Рис.2(а) показывает отсутствие в точке измерения молекул воды в конденсированном состоянии. Силовая кривая на Рис.2(б) снималась уже на небольшой, находящейся в процессе роста, молекулярной нанокაпли. На кривой подвода прилипание зонда к нанокапле происходит в два этапа: в процессе прыжка зонд сталкивается с небольшим препятствием, пролетев 22 ангстрема, а затем свободно продолжает свое движение в сторону поверхности графита. Очевидно, небольшая формирующаяся нанокапля конденсированной воды под влиянием тех же Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий отрывается от поверхности графита и устремляется навстречу острию зонда. Столкнувшись с молекулами воды, зонд беспрепятственно продолжает двигаться в направлении поверхности графита вместе с этими молекулами. Затем происходит соприкосновение молекул воды на зонде с поверхностью графита или молекулами воды на ней и прохождение зонда сквозь образовавшийся водяной буфер. Так как после замедления скачка силовая кривая очень резко уходит вверх, то это не позволяет интерпретировать данную ситуацию как процесс прохождения зонда через слой самой нанокაпли, ускоренный вдобавок капиллярными силами. Дело в том, что Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия между поверхностью графита и зондом внутри жидкой среды не приводят к большим скачкам. После контакта с молекулами конденсированного пятна происходит постепенное втягивание в него зонда. При этом изгиб кантилевера увеличивается, а участок силовой кривой снова уходит вверх. Силовая кривая на Рис.2(в) подобна кривой в работе [10], получена на сформированной молекулярной нанокапле. До контакта с молекулами пятна зонд пролетает расстояние в 48 ангстрем, что свидетельствует об уменьшении подвижности нанокაпли вследствие увеличения ее объема и массы. Область втягивания зонда в объем молекулярного пятна хорошо выражена. Следующий за участком втягивания на силовых кривых (б) и (в) наклонный вниз участок означает сопротивление

молекулярного слоя прохождению зонда. Завершает процесс прохода зонда сквозь молекулярный слой также на всех трех кривых небольшой скачок вверх, который в этом случае может означать попадание зонда под влияние Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий со стороны поверхности графита и последующий контакт с ней. Как показали эксперименты, форма силовой кривой изменяется только в интервале времени до 60 секунд, после чего стабилизируется. Это свидетельствует о конечном времени процесса конденсации и наступлении термодинамического равновесия. Для временных «дефектов», возникающих при взаимодействии зонда с поверхностью, образование нанокapли размером 30÷50 нм при влажности $\geq 90\%$ происходит за $\approx 30\div 60$ секунд. Время испарения нанокapли после отвода зонда – порядка 10 мин, т.е. после прекращения контакта нанокapля испарялась. С другой стороны, нанокapли также достаточно быстро и полностью исчезали при уменьшении влажности до величин меньших, чем $p/p_s=45\div 50\%$.

Таким образом, был зарегистрирован процесс роста нанокapли на ровной поверхности графита в процессе непрерывного снятия силовых кривых в одной точке, в результате чего были получены силовые кривые в процессе образования нанокapли. Очевидно, что зонд на поверхности графита становится центром конденсации водяных паров, и вокруг него образуется капиллярный мениск воды, который он сам и исследует. После стабилизации размера нанокapли и отвода зонда от поверхности нанокapля быстро исчезала. То же самое происходило в случае, если процесс непрерывного снятия силовой кривой прерывался и зонд отводился от поверхности.

1. S.Altieri, S.F.Contri, S.Agnoli, S.Valeri, *Surf. Sci.*, **568** (2004) 1071.
2. F.Qin, N.P.Vaqtoto, J.A.Kelber, *Surf. Sci.*, **565** (2004) L277.
3. T.J.Beck, A.Klust, M.Batzill et al., *Surf. Sci.*, **591** (2005) L267.
4. Г.С.Батог, А.С.Батулин, В.С.Бормашов, Е.П.Шешин, *Журнал технической физики*, **76** № 8 (2006) 123.
5. А.К.Гатин, М.В.Гришин, Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко, *Химическая физика*, **25** №6 (2006) 17.
6. S.P.Molchanov, V.V.Dremov, A.P.Kirpichnikov, *Patent no. 2145055, Russia Federation* (1999).
7. V.Bykov, V.Dremov, V.Losev, S.Saunin, *Proceedings of all-Russian conference "Probe microscopy", Nizhny Novgorod, 28 February-2March* (2000) 298.
8. А.Л.Волынский, И.В.Яминский, *Высокомолекулярные соединения, серия А*, **47** (2005) 747.
9. А.Н.Петрухин, А.А.Астафьев, П.Н.Золотавин, *Химическая физика*, **25** №9 (2006) 16.
10. С.Д. Алекперов, *Azerbaijan National Transaction of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXVII** №2 (2008) 27.

QRAFİT SƏTH ÜZƏRİNDƏ ADSORBAT NAZİK TƏBƏQƏLİ SUYUN BAŞLANCIQ MƏRHƏLƏLƏRİNİN KONDENSASIYASINI TƏDQIQ ETMƏK ÜÇÜN "MD-AFM" ÜSULUN TƏDBİQİ

S.C. ƏLƏKBƏROV

İşdə, rütübətlik yüksək olduğu halda, qrafit səthin üzərində adsorbat nazik təbəqəli suyun başlanğıq mərhələlərinin formalaşmasının tədqiqat nəticələri təqdim edilmişdir. Eksperimentlər "MD-AFM" rejimində işləyən atom-qüvvə mikroskopun vasitəsilə keçirilmişdir. Atom-qüvvə mikroskopun tətbiqi zamanı, bu proseslərin parametrlərinin ölçməsi dəqiqliyinə təsir edən səbəblər müəyyən edilmişdir.

**APPLICATION OF THE METHOD “MD-AFM” FOR RESEARCH OF CONDENSATION
INITIAL STAGES OF FILM-ADSORBED WATER ON THE SURFACE OF GRAPHITE**

S.D. ALEKPEROV

The research of initial stages of film-adsorbed water formation on the surface of graphite have been presented at the increased humidity. Experiments have been carried out by means of atomic force microscope working in a special mode “MD-AFM”. The factors influencing accuracy of parameters measurement of given processes has been checked at use of the atomic force microscope.

Редактор:Х.Везиров