

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модели

Г.В. Дедков

Рассмотрены актуальные экспериментальные и теоретические проблемы современной нанотрибологии — новой области физики, объединившей изучение трения, адгезии, износа и смазки на наноструктурном уровне. При анализе экспериментальных работ акцент делается на результатах исследования "сухого" адгезионного трения между зондом сканирующего фрикционного микроскопа и атомарно-гладкой поверхностью. Представлены результаты теоретических разработок, связанных с механизмами адгезионного (статического) и динамического (пропорционального скорости) трения: электромагнитные, электронные и фононные эффекты, а также результаты, полученные методом молекулярной динамики. Более кратко рассматриваются результаты исследований с применением метода кварцевого кристаллического микробаланса и "аппарата поверхностных сил".

PACS numbers: 61.16.Ch, 62.20. Qp, 68.35.Gy, 73.20. –r, 81.40.Pq

Содержание

1. Введение (585).
2. Основные режимы функционирования атомно-силовых микроскопов (587).
 - 2.1. Режим измерения нормальных сил. 2.2. Режим измерения латеральных сил. 2.3. Модуляционный режим. 2.4. Измерение нормальной жесткости и наноинденторы. 2.5. Латеральная жесткость и сила трения. 2.6. Проблемы калибровки сил и определения формы зонда. 2.7. Другие приборы, применяемые в нанотрибологии.
3. Физические процессы в нанотрибоконтактах (592).
 - 3.1. Эффект прилипания – скольжения. 3.2. Адгезионные эффекты. 3.3. Химические эффекты. 3.4. Образование вмятин и царапин, износ. 3.5. Граничная смазка и сдвиговое упорядочение пленочных структур. 3.6. Металлические наноконтакты. 3.7. Трение пленок, адсорбированных на поверхностях сверхпроводников. 3.8. Трибозмиссия частиц, электромагнитных и акустических волн.
4. Теория сил трения в нанотрибоконтактах (602).
 - 4.1. Приближения контактной механики и сравнение с данными АСМ. 4.2. Простые модели сил трения, эффект прилипания – скольжения и моделирование изображений поверхности в контактной моде АСМ. 4.3. Применение метода молекулярной динамики. 4.4. Теория адгезионного трения. 4.5. Динамические силы трения. 4.6. Другие теории.
5. Технологические применения (616).

6. Заключение (617).

Список литературы (617).

1. Введение

Изучение природы сил трения на атомарном уровне стало возможным после создания атомно-силовых микроскопов [1, 2]. За десятилетний отрезок времени интенсивное развитие этой принципиально новой техники физических исследований привело к становлению чрезвычайно богатой области физики — нанотрибологии, объединившей экспериментальное и теоретическое изучение адгезии, трения, износа и смазки, химической активности и трибозлектромагнетизма на наноструктурном уровне [3 – 11].

Еще сравнительно недавно проблемы, связанные с трением, носили по большей части инженерный характер и могли считаться "грязной" физикой, поскольку макроскопические контакты поверхностей в прямом смысле загрязнены наличием адсорбированных частиц, продуктов износа и смазочных материалов. Но, как это не раз бывало в истории науки, то, что еще вчера казалось архаичным, сегодня приобрело новый смысл — и сейчас можно без преувеличения говорить о том, что старая наука о трении (трибология), основы которой были заложены триста лет назад Амонтоном, получила свое второе рождение.

Стимулом в развитии нанотрибологии стало понимание принципиально важной роли отдельных множественных микроконтактов, возникающих при соприкосновении поверхностей, общая площадь которых (площадь фактического контакта) может быть значительно меньше, чем кажущаяся [6, 12].

С переходом на качественно новый уровень исследований выяснилось, что физические процессы в трибоконт-

Г.В. Дедков, Кабардино-Балкарский государственный университет, 360004 Нальчик, Российская Федерация
Факс (095)337-99-55. E-mail: gv_dedkov@rekt.kbsu.ru

Статья поступила 17 июля 1999 г.,
после доработки 5 марта 2000 г.

тактах значительно богаче и разнообразнее, чем можно было бы предполагать, и включают множество новых явлений, таких как фазовые переходы, обусловленные сдвиговым упорядочением тонких пленок в контакте зонд–поверхность, и образование контактных "перемычек" [4]; химические, электрохимические и трибоэлектрические эффекты [13–15]; эффекты, связанные с влажностью [16, 17], сверхпроводимостью [18] и т.д.

Вместе с атомно-силовой и фрикционной микроскопией (АСМ) важное место в изучении нанотрибоэффектов занимают эксперименты, проводимые с помощью "аппарата поверхностных сил" (surface force apparatus) [4, 19, 20] и техники кварцевого кристаллического микробаланса (quartz crystal microbalance) [21–23]. Эти экспериментальные методы в настоящее время являются наиболее перспективными для нанотрибологии. Сюда же можно отнести стремительно развивающуюся технику наноиндентирования поверхности [24].

Методы сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), разработанные несколько ранее, чем АСМ [25], органично сочетаются с последней, поскольку большинство современных зондирующих микроскопов работает в мультимодовом режиме, включающем как СТМ-, так и АСМ-моды.

Изучение трения и связанных с ним процессов на наноструктурном уровне представляет значительный интерес для широкого спектра технических применений, таких как технология производства и поверхностного покрытия жестких магнитных дисков для компьютеров, изготовление микросенсорных датчиков и т.д. Эти и традиционно важные инженерные применения трибологии в машиностроении требуют более глубокого понимания свойств материалов на атомарном уровне с целью оптимизации и прогнозирования трибологических характеристик трущихся поверхностей. Успешное решение этих задач требует сокращения существующего разрыва между макро- и наноструктурными уровнями знаний о свойствах материалов вообще, и о трении в частности.

К сожалению, накопление экспериментальной информации в области нанозондовой микроскопии и трибологии идет такими быстрыми темпами, что адекватное теоретическое описание многих эффектов продолжает оставаться неудовлетворительным, несмотря на то, что ряд важных результатов последнего времени удалось предсказать и (или) интерпретировать с помощью метода молекулярной динамики (МД) и классической контактной механики. Хотя "сухое" трение не зависит от видимой площади контакта и практически не зависит от скорости скольжения, кажущаяся простота его обманчива, поскольку обусловлена сложным многообразием свойств поверхности, наличием многочисленных микроконтактных зон, эффектами адгезионного и деформационного характера, а также "пропахиванием" поверхности микрошероховатостями и продуктами износа.

Имеется несколько уровней сложности в попытках понять природу адгезионного трения — наиболее сложного и наименее изученного механизма. Один из них связан с необходимостью построения детальной атомистической теории трибопроцессов, описывающей адгезию, трение и износ единым образом в рамках атомистических моделей химической связи и элементарных электрон-фононных процессов, приводящих к диссипации энергии.

Другой касается характера механизма скольжения: пока мы не в состоянии утверждать, является ли относительное движение соприкасающихся поверхностей непрерывным, или состоит из серии дискретных актов прилипания и скольжения. Если реализуется второй сценарий, то какую величину имеют расстояние и временной интервал, соответствующие элементарному микроскольжению? Многие экспериментальные работы указывают на то, что эффект прилипания–скольжения имеет периодичность решетки [3], позволяя получать атомарный контраст поверхности в латеральной контактной моде АСМ. Однако это возможно лишь в случае атомарно-гладких поверхностей, тогда как значительно чаще область контакта загрязнена наличием адсорбированных веществ и продуктов износа. Эти причины обуславливают существование определенного разрыва между теоретической и экспериментальной нанотрибологией. Есть также проблемы инструментального характера, не всегда позволяющие провести адекватное сопоставление теоретических моделей с экспериментом (например, проблемы калибровки результатов измерений).

Основной целью настоящей статьи является критический анализ экспериментальных и теоретических результатов, полученных в этой новой области в течение последних пяти-шести лет, хотя отдельные затронутые проблемы с большей или меньшей степенью полноты освещены в работах ряда зарубежных авторов [3–11, 26]. Вместе с тем делается попытка построения некоторой целостной физической картины, специфичной для нанотрибоконтактов — элементарных зон трения. Многие из приведенных результатов в обзорной литературе еще не обсуждались, а попытки систематизировать теоретические представления носят фрагментарный характер, поскольку основные расчетные модели еще находятся в стадии разработки и в оценке некоторых из них до сих пор нет установившейся точки зрения. Сюда относятся вопросы, связанные с интерпретацией эффекта прилипания–скольжения, с моделями сил адгезионного трения, с динамическими механизмами бесконтактного трения и т.д.

В целом в выборе материала для настоящего обзора, безусловно, отразилась как ограниченность его объема, так и субъективная точка зрения автора. Поэтому, в частности, при обсуждении теоретических моделей большое внимание уделяется проблеме "сухого" адгезионного и бесконтактного (динамического) трения в вакууме — элементарных процессов, понимание которых приближает нас к пониманию природы трения в целом. Детальная теория эффекта "пропахивания", "мокрого" трения, термодинамические аспекты проблемы и целый ряд других вопросов требуют специального рассмотрения. Частичное обсуждение некоторых из этих вопросов можно найти в работах [25–30]. Следует также отметить, что хотя магистральное направление развития нанотрибологии и связано с применением зондовой микроскопии, обсуждение методов и результатов последней не является предметом обзора и дается лишь в связи с трибологическим аспектом.

Обзор имеет следующую структуру. В разделе 2 дается краткая характеристика основных режимов функционирования АСМ и других методов, применяемых в экспериментальных исследованиях микро- и наноконтактов. В разделе 3 на основе имеющегося эксперименталь-

ного материала обсуждаются физические процессы в трибоконтактах, такие как эффект прилипания–скольжения, адгезионные, химические и другие эффекты. Параллельно рассматриваются существующие теоретические представления, позволяющие интерпретировать экспериментальные данные, хотя в целом эта часть обзора носит описательный характер и заканчивается формулировкой некоторых важных экспериментальных задач, стоящих перед специалистами.

Раздел 4 целиком посвящен теоретическим моделям. Он начинается с обсуждения приближений классической контактной механики и их применения при интерпретации данных АСМ по "сухому" адгезионному трению в вакууме. Затем рассматриваются простые модели латерального движения зонда, позволяющие интерпретировать экспериментальные изображения поверхности, и проводится детальное обсуждение эволюции структуры наноконтактов, наблюдаемой с помощью метода молекулярной динамики. Рассматриваются механизмы статического (не зависящего от скорости) и динамического (пропорционального скорости) трения, анализируется применение теоретических моделей для объяснения экспериментальных зависимостей сила трения–сила нагрузки, эффекта прилипания–скольжения, интерпретации эффекта затухания движения адсорбированных пленок в экспериментах с кварцевым микробалансом и т. д. Более кратко обсуждаются другие теории, в частности, теория трения резины о твердую поверхность.

Раздел 5 посвящен характеристике применений результатов нанотрибологических исследований в современных технологических разработках. Взаимодействие зонд–поверхность позволяет не только диагностировать структуру контактной зоны в атомарном масштабе, но также дает возможность модифицировать свойства поверхности. В частности, например, участки туннельного контакта зонда с пассивированной поверхностью кремния подвергаются селективному окислению. Это позволяет осуществлять нанолитографию непосредственно в режиме контактного сканирования. Для сокращения времени технологического процесса необходимо увеличение скорости сканирования до 1 см с^{-1} . Несомненно, что достижения сканирующей зондовой микроскопии, нанотрибологии и нанотехнологии способны привести к перевороту в микроэлектронике уже в ближайшем будущем.

2. Основные режимы функционирования атомно-силовых микроскопов

После пионерских работ Биннига и др. [1], а также Мэйта и др. [2] техника АСМ в изучении наноструктурного трения завоевала ведущие позиции. Силы, действующие между острым зондом, приведенным в близкий контакт с образцом, и поверхностью последнего приводят к измеримой деформации консоли (кантилевера), на которой закреплен зонд. Рисунок 1а иллюстрирует широко распространенный вариант работы АСМ на основе метода оптической регистрации положения зонда. Другие методы описаны, например, в [30, 31] (см. также ссылки в [3]).

Кантилевер изгибается в вертикальном направлении по/против нормали к поверхности образца вследствие притягивающего или отталкивающего взаимодействия, а величина его деформации пропорциональна величине

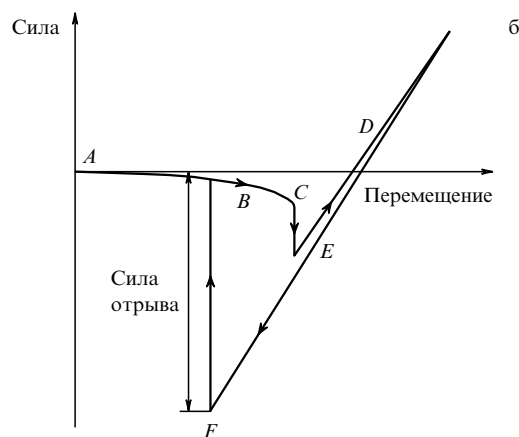
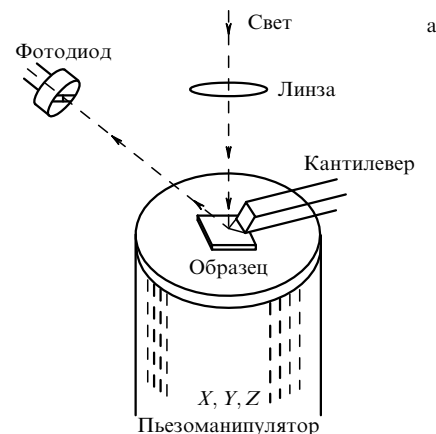


Рис. 1. (а) Схема АСМ с оптической регистрацией отклонений консоли. Образец перемещается пьезодвигателем, имеющим три степени свободы (X, Y, Z). Отклонения, соответствующие топографии поверхности, используются для формирования изображения. (б) Силовая кривая подвода–отвода зонда от поверхности показывает зависимость вертикального отклонения консоли от расстояния между кантилевером и образцом: на участке A силы взаимодействия отсутствуют, поскольку зонд находится далеко от поверхности; B — устойчивый притягивающий режим под действием сил Ван-дер-Ваальса; C — градиент силы притяжения превышает упругую жесткость кантилевера, поэтому зонд теряет устойчивость и внезапно "прилипает" к поверхности; D — дальнейшее уменьшения расстояния между зондом и образцом, при котором контакт становится отталкивающим; E — движение обращается для того, чтобы избежать разрушения зонда. Адгезия между зондом и поверхностью удерживает контакт в области растягивающих нагрузок; F — растягивающая сила превышает критическую силу отрыва, и зонд "отлипает" от поверхности.

уравновешивающей упругой силы. Латеральные (боковые) силы приводят к деформации кручения относительно равновесного положения. При равновесии силы, вызывающие изгиб и кручение, компенсируются силами упругости кантилевера, которые моделируются эквивалентными пружинами с "нормальной" и "латеральной" жесткостью.

Следует заметить, что латеральные силы могут быть связаны не только с трением, но также с локальным наклоном поверхности [3, 32]. Кроме того, всегда имеется определенная связь между нормальной и латеральной силами, особенно в том случае, когда последняя параллельна оси, совпадающей с направлением длинной стороны кантилевера. Еще одна причина может быть обусловлена тем, что зонд закрепляется под небольшим

углом α к горизонту для того, чтобы гарантировать именно его касание с поверхностью, а не плоской поверхности консоли: поскольку зонд имеет высоту порядка нескольких микрон, микрошероховатости поверхности такого же масштаба могут "цепляться" за кантилевер [33]. В результате наклона зонда его нормальное и латеральное перемещения связаны между собой соотношением $\Delta z = \Delta x \cot \alpha$.

Количественный анализ латеральной и нормальной сил в АСМ требует, с одной стороны, знания нормальной и латеральной жесткости консоли, а с другой — геометрической формы зонда. Формулы для расчета жесткостей в случае различной геометрии консолей можно найти, например, в [34]. Недавно был предложен метод прямого определения латеральной жесткости *in situ* [32]. Для консоли в форме прямоугольного параллелепипеда константы нормальной и латеральной жесткости равны [35]

$$k_n = \frac{Ebt^3}{4a^3}, \quad (2.1)$$

$$k_l = \frac{Gbt^3}{3aH^2}, \quad (2.2)$$

где E и G — модуль Юнга и модуль сдвига, b и t — длины сторон поперечного сечения консоли, a — ее длина от точки закрепления до точки закрепления зонда, H — длина зонда (иглы) АСМ, измеряемая от нейтральной (длинной) оси консоли до точки апекса зонда. Для серийно изготавливаемых кремниевых кантилеверов типичные значения констант (2.1), (2.2) составляют около 1 и 100 Н м⁻¹.

Еще одна практически важная формула определяет фундаментальную резонансную частоту колебаний кантилевера в вертикальном направлении:

$$\Omega_0 = \frac{1,95b}{a^2} \sqrt{\frac{E}{3\rho}}, \quad (2.3)$$

где ρ — плотность материала консоли. Частота латеральных колебаний (отвечающих деформации изгиба) получается из (2.3) умножением на b/t . Используя формулы (2.1)–(2.3), можно определить "эффективную" массу эквивалентного осциллятора по формуле $k = m_{\text{eff}}\Omega_0^2$. В общем случае, с учетом связи зонда с поверхностью, определение резонансной частоты представляет достаточно сложную задачу, а приближение точечной массы, используемое для описания динамики колебательного движения, может приводить к значительной погрешности. Несмотря на это, простая гармоническая модель широко применяется для описания модуляционного режима АСМ [36–38].

2.1. Режим измерения нормальных сил

На рисунке 1б схематически показана наблюдаемая кривая "сила – перемещение", отражающая зависимость вертикального изгиба консоли и силы, приложенной к контакту, от вертикального расстояния между образцом и удаленной (недеформированной) частью консоли [3]. Различные части кривой соответствуют: A — отсутствию силы взаимодействия; B — началу режима притяжения к поверхности; C — "прилипанию" зонда к поверхности, происходящему в тот момент, когда градиент притягивающей силы со стороны поверхности превышает нор-

мальную жесткость кантилевера; D — режиму контактной моды (режиму отталкивания); поскольку зонд находится в режиме отталкивательного взаимодействия с поверхностью, консоль вогнута в сторону поверхности, а сила нагрузки контакта положительна и соответствует внешней силе; E — движение консоли обращается, чтобы избежать разрушения зонда; благодаря силам адгезии контакт не исчезает и после того, как приложенная сила меняет знак и становится отрицательной; теперь консоль деформируется выпуклостью вверх; F — отрицательная сила, приложенная к консоли и стремящаяся оторвать зонд от поверхности, превышает критическую силу адгезионного прилипания, и зонд "отваливается" от поверхности.

Рисунок 1б позволяет различить два главных режима взаимодействия зонда с образцом: режим притяжения (за счет сил Ван-дер-Ваальса, капиллярных, электростатических, магнитных) и контактный режим, отвечающий силам отталкивания. Такое разделение, однако, не совсем корректно, поскольку различные части зонда могут одновременно находиться под действием сил притяжения или отталкивания со стороны атомов поверхности. Поэтому более уместно говорить о доминирующем типе взаимодействия для зонда в целом.

В первых экспериментах АСМ применялся для измерения топографии поверхности, при этом использовалась цепь обратной связи (ОС) для поддержания постоянного вертикального смещения консоли или величины нормальной силы при сканировании вдоль поверхности. Соответствующие режимы "постоянной высоты" и "постоянной нормальной силы" позволяют получить атомарное разрешение как в режиме притяжения, так и в режиме отталкивания зонда. Рисунок 2 иллюстрирует указанные режимы, а также моды "остаточного сигнала" (error-signal mode) и "модуляционный режим".

В режиме постоянной высоты цепь ОС поддерживает неизменным расстояние апекса зонда от поверхности образца. Сигнал ОС калибруется как высота зонда над поверхностью. Однако остаточное (нескомпенсированное) отклонение кантилевера все равно остается, поскольку в противном случае цепь ОС не функционирует. Этот сигнал используется в моде остаточного сигнала.

В случае механического контакта зонда с поверхностью область контактной зоны включает много атомов, поэтому контактная мода АСМ, как правило, не обеспечивает атомарного разрешения поверхности.

2.2. Режим измерения латеральных сил

Латеральное закручивание кантилевера может регистрироваться одновременно с топографией. При этом особенности рельефа поверхности, не разрешаемые в других модах, могут быть визуализированы благодаря различию фрикционных характеристик поверхности.

Изображения поверхности в режиме латеральных сил отражают эффект прилипания – скольжения (ПС), имеющий периодичность постоянной решетки, соответствующей данному образцу [39, 40]. Понимание физики этого эффекта остается не совсем удовлетворительным, поскольку контактная зона обычно включает большое число атомов (10–10000). Неясно, каким образом такая большая группа атомов перемещается на межатомное расстояние в целом. При измерении латеральных сил на щелочно-галогидных кристаллах наблюдается также периодичность с половиной постоянной решетки [3, 39].

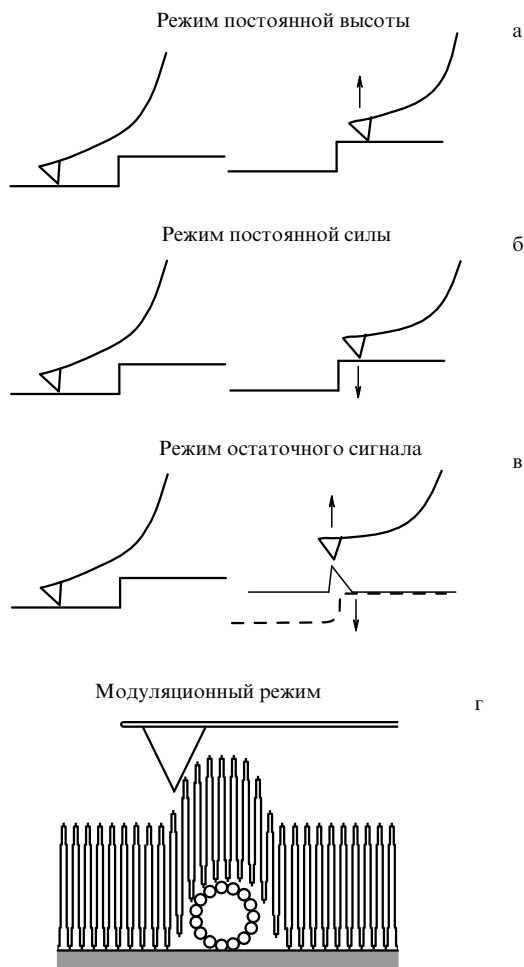


Рис. 2. Основные операционные моды АСМ. Стрелки показывают движение кантилевера и образца. (а) В режиме постоянной высоты образец движется горизонтально, а отклонения кантилевера мониторируются. Синхронная со сканированием запись высоты представляет топографический (силовой) образ поверхности. (б) В режиме постоянной силы цепь обратной связи (ОС) не позволяет зонду получать большие отклонения в направлении к поверхности и от поверхности. Вариации отклонений кантилевера минимизируются благодаря подстройке координаты z образца цепью ОС таким образом, что деформация кантилевера остается постоянной. Сигнал ОС калибруется как высота зонда над поверхностью. (в) В режиме остаточного сигнала используется остаточное (после действия ОС) движение кантилевера. (г) В модуляционном режиме кантилевер осциллирует в вертикальном направлении под действием периодической вынуждающей силы. Амплитуда осцилляций мониторируется синхронно с перемещением кантилевера в (x, y) -плоскости. В других вариантах можно мониторить изменения частоты или фазы колебаний кантилевера. Аналогично режиму нормального контраста можно использовать режим латерального контраста. Здесь также возможен модуляционный режим.

В подобных экспериментах измеряется такая важная характеристика, как зависимость сила трения–сила нагрузки [35, 41–43]. Она получается при вычитании средних значений латеральной силы, приложенной к кантилеверу, в процессе сканирования поверхности в прямом и обратном направлении, причем нормальная сила поддерживается постоянной, а разность средних значений латеральной силы берется с коэффициентом 1/2. Получаемая в процессе движения зонда "фрикционная петля" показана на рис. 3 [43]. Периодические всплески латеральной силы связаны с эффектом ПС. После

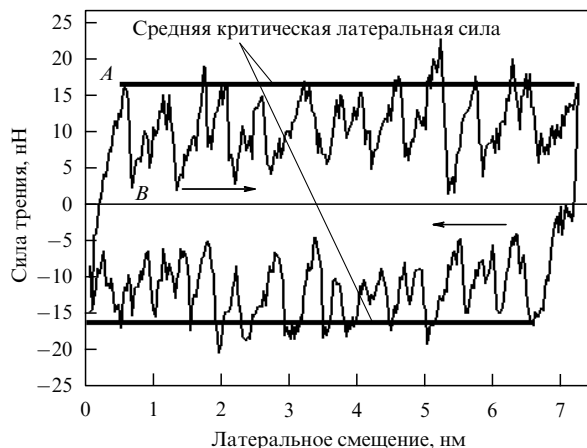


Рис. 3. "Фрикционная петля" латеральных сил, соответствующая режиму прилипания–скольжения, измеренная при сканировании зонда из нитрида кремния по поверхности KF(001) в вакууме. Стрелками указано направление сканирования в прямом и обратном направлении. Гистерезис показывает наличие диссипации энергии. Указаны средние и максимальные значения латеральных сил для каждого направления сканирования. (Воспроизводится с разрешения М.Салмерона [39], авторское право Американского института физики, 1998.)

прохождения одной петли величина нормальной силы изменяется, и процесс повторяется. Таким образом определяется серия значений средних сил трения, соответствующих заданным нагрузкам. Недостатком этого метода является то, что при уменьшении нагрузки зонд выталкивается из контакта преимущественно в тех областях, где адгезия меньше, поэтому участки поверхности с большей адгезией не обнаруживают трения при наименьших применяемых нагрузках.

К детальному теоретическому анализу рис. 3 мы еще вернемся в разделе 3.1, здесь же обратим внимание на такие интересные детали, как сдвиг положений максимумов и минимумов латеральной силы при прямом и обратном движении зонда, а также на тонкую структуру наблюдаемых периодических всплесков латеральной силы. Амплитуда вариаций, соответствующих тонкой структуре, составляет (в случае рис. 3) около 0,1 нН. Это характеризует величину достигнутого латерального силового контраста. Если латеральная жесткость трибоконтакта имеет величину порядка 1 Н м^{-1} , то эквивалентное пространственное разрешение составит 0,1 нм. Латеральное разрешение такого же порядка характерно для всех основных режимов АСМ и СТМ, в то время как для нормального контраста величина пространственного разрешения на один-два порядка выше. Поэтому при той же величине нормальной жесткости возможно измерение нормальных сил порядка 1 пН (см. раздел 3.2).

2.3. Модуляционный режим

Общая идея заключается в приложении к зонду осциллирующей силы, заставляющей его совершать вынужденные колебания по нормали к поверхности образца. Далее проводится синхронная с перемещением зонда в горизонтальной плоскости запись амплитуд колебаний. Если цепь ОС поддерживает амплитуду колебаний постоянной, то зонд "ощупывает" поверхность (рис. 2г). В этом случае можно получать атомарное разрешение рельефа

поверхности, аналогичное тому, которое достигается с помощью нормальной моды.

Если зонд и образец жесткие, то перемещение последнего по нормали вызывает, главным образом, упругую реакцию кантилевера, если же поверхность мягкая, то она подвергается дополнительному сжатию, а отклик кантилевера уменьшается. Поэтому в процессе сканирования на постоянной высоте изменения амплитуды колебаний зонда отражают локальные изменения контраста упругих свойств поверхности. Модификации этого метода включают режим "промежуточного контакта" (так называемый режим tapping mode) [36], режим "расширенного контакта" и измерение зависимостей сила – нормальное перемещение в каждой точке линии сканирования (режим силового картографирования поверхности) [44]. Последний режим аналогичен методике, применяемой в наноинденторах, и подробнее рассматривается в следующем разделе. Другие варианты модуляционного режима описаны, например, в [45].

Для того чтобы кантилевер был чувствительным к упругим свойствам образца, его жесткость должна быть сравнима с жесткостью поверхности, поскольку вместе они подобны паре последовательно соединенных пружин (рис. 4а). Поэтому если одна из пружин имеет меньший коэффициент жесткости, то она принимает на себя основную деформацию. Это ограничивает возможности применения метода случаев относительно мягких поверхностей, таких как полимеры и биологические ткани, если используются кантилеверы с низкими значениями упругой жесткости. В целом данный метод визуализирует относительное распределение упругих свойств образца, поскольку реальная площадь контакта остается неопределенной. Определение абсолютных значений локальных модулей упругости становится возможным, если для оценки площади контакта дополнительно используются приближения контактной механики.

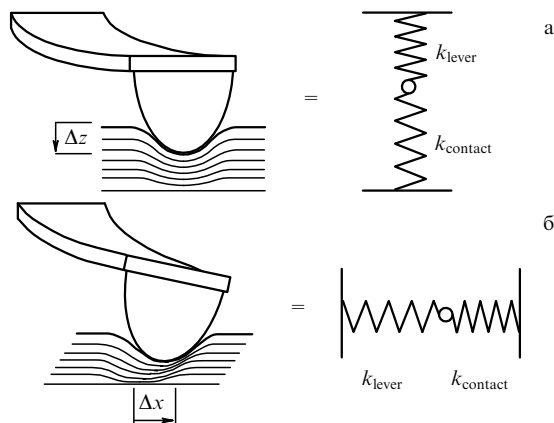


Рис. 4. Диаграмма, иллюстрирующая нормальные и латеральные жесткости в АФМ. Кантилевер и поверхность подвергаются нормальному (а) и латеральному (б) сжатию на величину Δz и Δx . В обоих случаях кантилевер и поверхность эквивалентны паре последовательно соединенных пружин. Если одна из пружин имеет меньшую жесткость, то она принимает на себя наибольшую деформацию. Поскольку в эксперименте измеряется результирующее отклонение кантилевера, его жесткость должна быть соизмерима с жесткостью контакта для того, чтобы кантилевер был чувствителен к упругим свойствам образца. (Воспроизводится с разрешения М. Салмерона [39], авторское право Американского института физики, 1998.)

2.4. Измерение нормальной жесткости и наноинденторы

Определение нормальной жесткости упругого контакта основывается на соотношениях контактной механики, связывающих величину приложенной нормальной силы P с деформацией поверхности образца x , и с радиусом зоны контакта a . Нормальная контактная жесткость определяется как $k_c = dP/dx$, а микротвердость поверхности — как $H = P_{\text{max}}/\pi a^2$, где P_{max} — максимальная сила нагрузки, создающая в образце отпечаток с площадью πa^2 (после снятия нагрузки). Эти соотношения лежат в основе метода индентирования (микродоформирования) поверхности [46].

Первоначальное развитие методов индентирования было связано с изучением механических свойств материалов и не имело прямого отношения к проблемам нанотрибологии. Однако прогресс в развитии техники АСМ привел к "пересечению" соответствующих методик, поскольку зонд АСМ является одновременно наноиндентором. Для получения нагрузочных силовых характеристик контакта нужно лишь контролировать величину нормальной силы. Высокое разрешение, достигаемое с помощью АСМ, позволяет исследовать микротвердость и многие другие характеристики пленочных покрытий и микрочастиц с точностью и разрешением, намного превосходящими точность стандартных микроинденторов. Тем не менее коммерческие системы индентирования на основе треугольных алмазных инденторов Берковича в настоящее время также достигли значительной степени совершенства [46], а некоторые из них обеспечивают разрешение по величине нормальной силы и деформации не хуже 10 нН и 0,1 нм.

Прилагая к индентору дополнительную осциллирующую нагрузку, можно проводить непрерывное измерение контактной жесткости путем мониторинга амплитуд осцилляций перемещений, вызванных соответствующей силой, или путем детектирования фазовых сдвигов между колебаниями сил и перемещений. Таким путем можно также измерять вязкоупругие характеристики контакта [46].

2.5. Латеральная жесткость и сила трения

Аналогичным образом можно проводить измерение латеральной жесткости контакта (рис. 4б). Для серийных АСМ этот режим был впервые осуществлен в работах [35, 47, 48]. Производная латеральной силы по латеральной координате соответствует эквивалентной жесткости системы кантилевер – поверхность:

$$k_e = \frac{dF}{dx} = \frac{k_1 k_c}{k_1 + k_c},$$

где k_1 и k_c — латеральные жесткости консоли и контакта. Авторы [47] вводят также дополнительную жесткость, обусловленную упругостью зондирующего острия. Результирующий торсионный отклик консоли ΔF на осциллирующее латеральное перемещение Δx измеряется с помощью синхронного детектора.

Зная k_1 , очевидно, можно далее найти контактную жесткость k_c , а затем и площадь контакта πa^2 , используя соотношение контактной механики

$$k_c = 8a \left(\frac{2 - \eta_1}{G_1} + \frac{2 - \eta_2}{G_2} \right)^{-1}, \quad (2.4)$$

где $G_{1,2}$ — модули сдвига зонда и образца, $\eta_{1,2}$ — коэффициенты Пуассона. Поскольку типичные кантиле-

веры, применяемые в АСМ, имеют сравнительно большие латеральные жесткости, то контактные латеральные жесткости могут измеряться для широкого спектра мягких и твердых материалов [3].

В соответствии с теорией Боудена и Тейбора [12], в случае "сухого" контакта сила трения для отдельного микроконтакта определяется формулой

$$F = A_1 \sigma_0 + \pi a^2 \tau, \quad (2.5)$$

где A_1 — поперечная площадь среза при "пропахивании" образца зондом, σ_0 — предел текучести материала поверхности при латеральном сжатии, πa^2 — фактическая площадь контакта, τ — напряжение сдвига в макроскопическом случае имеется связь: $G \approx 29\tau$.

По определению, вытекающему из закона Амонтона, классический коэффициент трения равен

$$\mu = \frac{F}{P}, \quad (2.6)$$

где P — сила нормальной нагрузки. С учетом (2.5), (2.6) коэффициент трения можно представить суммой двух компонент, одна из которых связана с абразивным, а другая — с адгезионным трением $\mu = \mu_A + \mu_{AD}$. Для нанотрибологии наибольший интерес представляют адгезионные компоненты силы и коэффициента трения, которые, как показывает рис. 3, позволяют "визуализировать" атомарную структуру поверхности. Как следует из экспериментов, проводимых с АСМ, формула (2.5) в этом случае может использоваться лишь для определения средних значений сил трения в контакте зонда с поверхностью. Тем не менее она сохраняет значение для интерпретации данных измерений в случае упругих контактов и позволяет связать макро- и микроскопические характеристики поверхности.

2.6. Проблемы калибровки сил и определения формы зонда

Геометрия контактной зоны является неопределенной, если неизвестна форма и размеры зонда. Очень сложно также определить химический состав зонда вблизи его апекса. Отмеченные факторы, однако, являются ключевыми, поскольку мы пытаемся понять свойства образца, являющегося одной из половин контактной зоны раздела. Для получения изображений поверхности в АСМ применяются серийно изготавливаемые кантилеверы с радиусом закругления (в нижней части) порядка 10–50 нм. В этом случае атомарное разрешение обусловлено малой группой атомов зонда (или адсорбированных посторонних частиц) вблизи апекса. Очевидно, что в процессе эксперимента крайне трудно контролировать эту группу атомов. Разрешение топографических деталей большего масштаба получается в результате свертки геометрической формы зонда и участка поверхностного рельефа и также не всегда является однозначным.

Обычно зонды АСМ характеризуются так называемым аспектным отношением — отношением длины к радиусу закругления в нижней части. Длина измеряется от точки, в которой диаметр зонда равен учетверенному радиусу кривизны вблизи апекса. В случае, когда аспектное отношение детали рельефа поверхности выше, чем аспектное отношение зонда, получаются артефакты,

связанные с тем, что зонд изображает сам себя, поскольку в процессе сканирования выступа поверхности он способен "ощупать" только верхнюю часть выступа.

Если особенности тестового рельефа известны или проведена силовая калибровка, то возможно *in situ* определение формы зонда в нано- и микромасштабе [42, 49]. Широко применяется также *ex situ* калибровка формы зонда с помощью просвечивающей электронной микроскопии [35]. Авторами [50] предложен метод определения формы зонда с помощью измерения выхода обратного рассеяния малоинтенсивного ионного пучка. Это можно осуществлять в одной рабочей камере с образцом.

В процессе измерений геометрии зондов были выявлены нежелательные двойные и др. структуры. Их изучение очень важно для получения АСМ-изображений, точного измерения сил и нанотрибологических экспериментов.

В связи с этими проблемами новые возможности открывает применение в качестве зондирующих элементов АСМ фуллеренов и одиночных нанотрубок, имеющих четко определенные структуры и высокую прочность. Так, в работе [51] на кончике иглы АСМ удалось закрепить одиночную молекулу C_{60} , а в [52] — фуллереновую нанотрубку. Возможность получения атомарного разрешения с такими структурами теоретически обоснована в [53].

В отличие от жестких кремниевых (или из нитрида кремния) зондов, нанотрубки при контакте с поверхностью не разрушаются, восстанавливая свою форму после снятия нагрузки. Очень важным преимуществом контактов нанотрубка–поверхность является постоянство площади зоны контакта, непосредственно связанной с величиной силы трения. В этом случае мы получаем возможность более детального изучения механизма адгезионного трения, поскольку площадь контакта становится контролируемой.

Для экспериментальной нанотрибологии имеет значение также ряд других факторов. К ним относятся нелинейные свойства пьезокерамик, гистерезис, ползучесть материалов, тепловые дрейфы и т.д. Более подробное обсуждение этих вопросов можно найти в [32] (см. также ссылки в [3]).

2.7. Другие экспериментальные методы

Аппарат поверхностных сил (АПС). Конструкция этого аппарата была разработана группой Израелашвили [4, 20, 26]. Прибор состоит из двух атомно-гладких пластин (обычно из слюды), закрепленных на торцевых поверхностях цилиндров, приводящихся в близкий контакт. Поверхности пластин могут быть обработаны и (или) покрыты слоем исследуемого вещества в жидком или твердом состоянии, а также могут быть погружены в жидкую среду в хорошо контролируемых условиях. Силовые приводы, связанные с держателями цилиндров, обеспечивают приложение контролируемых нормальных и латеральных сил, а также поддержание зазора между пластинами с атомарной точностью. Площадь контакта и расстояние измеряются оптическим или емкостным методом. Межатомные силы между поверхностями, взаимодействующими через промежуточную прослойку, могут быть притягивающими, отталкивающими, осциллирующими или более сложного вида [4, 26].

Недостатком этого метода является то, что латеральное разрешение ограничено. Обычно оно составляет несколько мкм. Обеспечение вакуумных условий также затруднительно. Кроме того, для получения значимых количественных результатов при выборе материала пластин ограничиваются, главным образом, слюдой.

АПС позволяет изучать молекулярные свойства жидкостей и поэтому особенно полезен для исследования компрессионных свойств жидкосмазочных материалов. Такие эксперименты имеют большое значение для установления природы латерального скольжения. С использованием данного метода был обнаружен эффект послынного разделения жидкости, разделяющей пластины, при изменениях расстояния между пластинами на величину диаметра атомов [54]. При этом регистрировались периодические притягивающие и отталкивающие силы, коррелирующие со слоевой (атомной) структурой жидкой прослойки. Этот эффект также наблюдался с помощью АСМ в контактах кремниевого зонда с поверхностью слюды (графита), при наличии разделяющей жидкой прослойки — додеканола [55]. Эксперименты, проведенные с АПС, обнаружили разнообразные динамические свойства и фазовые переходы, индуцированные сдвиговым упорядочением разделяющей пластины пленочной структуры. К более подробному обсуждению этих эффектов мы вернемся в разделе 3.4.

Метод кварцевого кристаллического микробаланса (МККМ). Впервые этот метод был использован для контроля роста пленок субмонослойной толщины, который реализуется путем измерения сдвига резонансной частоты кварцевого осциллятора, зависящей от массы адсорбированной пленки, осажденной на пластинку. Обычно такие эксперименты выполнялись для контроля роста металлических пленок. Однако, как позже выяснилось, возникает интересная особенность, связанная с дополнительно адсорбирующимися на металл пленками слабо связанных с поверхностью инертных газов (аргона, криптона). В этом случае наблюдался сдвиг добротности кварцевого осциллятора, вызванный наличием сил трения между адсорбированной пленкой и подложкой [21]. Это позволило оценить характерное время затухания движения адсорбированной пленки относительно подложки. Если соответствующая сила трения, действующая на атом адсорбата, пропорциональна скорости скольжения и равна $F = -\alpha V$, то время скольжения равно M/α , где M — масса атома. Эксперименты дают время скольжения около нескольких наносекунд, что позволяет оценить характерную величину тормозящей силы. Для атома криптона она составляет около 10^{-16} нН.

С помощью этого метода были также обнаружены фазовые превращения адсорбированных пленок [23], приводящие к сдвигу резонансной частоты и добротности кварцевого осциллятора из-за перехода пленки из жидкого состояния в твердое. Теоретическая интерпретация этого эффекта основана на том, что затвердевшая пленка образует с подложкой несоизмеримую структуру и поэтому скользит значительно дольше (с меньшим трением).

В заключение этого раздела заметим, что даже проведенное краткое обсуждение экспериментальных возможностей, применяемых в современных нанотрибологических исследованиях, характеризует удивительное

разнообразие физических явлений, происходящих на наноструктурном уровне. Прогресс в их изучении, как мы видим, возможен с применением различных методов, взаимно дополняющих друг друга. Общим для них является реально достигнутая возможность измерения ультрамалых сил и расстояний, визуализирующих дискретность атомной структуры и межатомных взаимодействий.

3. Физические процессы в нанотрибоконтактах

При обсуждении физических эффектов в нанотрибоконтактах мы попытаемся не только охватить различные экспериментально наблюдавшиеся явления, но и, по возможности, коснуться их теоретической интерпретации. Более детальное изложение некоторых из существующих теоретических моделей дано в следующей главе.

3.1. Эффект прилипания — скольжения

Эффект прилипания — скольжения (stick-slip effect) является ключевым для контактной моды АСМ. Впервые на атомарном уровне он наблюдался в работе [2] при измерении латеральных сил, действующих на вольфрамовый зонд, скользящий по поверхности высокоориентированного пиролитического графита. Аналогичные измерения позже делались во многих работах (см., например, [56–58]), причем наблюдения проводились на широком спектре контактирующих материалов от мягких (зонд из нитрида кремния — стеариновая кислота) до твердых (алмаз — алмаз) (см. ссылки в [3]). Изучались также поверхности щелочно-галогидных кристаллов (NaF, NaCl, KF, KCl, KBr) [39].

Фудзисава и др. [59] провели сравнительное исследование эффекта ПС для различных сочетаний материалов зонда и образца. В этих экспериментах наблюдавшаяся периодичность скольжения зонда по поверхности соответствовала топографии атомного рельефа поверхности, полученной в нормальной моде АСМ, но положения максимумов латеральных и нормальных сил были слегка смещены относительно друг друга.

В настоящее время отсутствуют эксперименты, в которых латеральное разрешение наблюдалось бы без проявления эффекта ПС, однако часто наблюдаемый латеральный контраст даже выше, чем соответствующий нормальный контраст. Вследствие этого авторы [33, 73] считают, что периодичность латерального взаимодействия ответственна за весь наблюдаемый контраст, включая и топографические изображения в нормальной моде.

Эффект ПС наблюдался также в экспериментах с АПС [60], но переход к непрерывному скольжению без износа отмечался при значительно более высоких скоростях. Следовательно, для сопоставления этих данных с данными АСМ необходимо повысить скорость сканирования АСМ.

Означает ли наблюдаемая периодичность ПС, что атомы зонда релаксируют в структуру, соизмеримую с атомами образца? Даже для зондов с разупорядоченной атомной структурой наблюдаемая периодичность латеральных сил соответствует трансляционной симметрии образца. В типичной экспериментальной ситуации, как правило, имеет место и латеральная, и продольная

деформация кантилевера, но последняя может быть также обусловлена и изменением нормальной силы. Поэтому всегда имеется связь между соответствующими сигналами в латеральной и нормальной моде. Если эта связь не контролируется, то она может катастрофически исказить результаты измерений.

Впервые вопрос о роли атомной структуры при относительном движении контактирующих поверхностей был поставлен Томлинсоном [61]. С тех пор многие авторы пытались объяснить эффект ПС, используя модернизированные классические представления Томлинсона и метод молекулярной динамики (см. ссылки в [3, 4] и раздел 5). В современных моделях, развивающих эти идеи, зонд рассматривается как точечная частица с сосредоточенной массой, не имеющая внутренних степеней свободы [56, 57], или с учетом мультиатомной структуры [62, 63]. Упрощенная, но наглядная картина эффекта ПС выглядит следующим образом.

Первоначально зонд находится в точке минимума потенциальной энергии системы зонд–поверхность. Это взаимодействие характеризуется периодическим потенциалом, отражающим трансляционную симметрию атомарной структуры поверхности. Существенной особенностью модели является предположение о применимости адиабатических условий на каждом шаге движения зонда. При латеральном нагружении контакта, вызванном сканированием кантилевера, энергия запасается в форме упругой энергии контакта, кантилевера и образца (см. рис. 4б и рис. 13). Относительное скольжение зонда и поверхности начинается в тот момент, когда запасенная энергия достаточно велика для того, чтобы зонд мог "выскочить" из потенциальной ямы и зафиксироваться в другой точке поверхности. Затем система релаксирует, при этом "лишняя" энергия быстро диссипирует из области контакта через электрон-фононную подсистему. Время диссипации очень мало, поскольку характерные скорости электронов и фононов на много порядков превосходят типичные скорости сканирования зонда АСМ ($10^{-7} - 10^{-4}$ м с $^{-1}$).

Из экспериментов и модельных расчетов следует, что для наблюдения нестабильности, связанной с эффектом ПС, необходимо сочетание "мягкого" кантилевера с "жесткой" поверхностью при условии сильного взаимодействия с последней, причем больше энергии диссипирует в случае более мягких контактов. В моделях, однако, не учитываются возможные механизмы диссипации энергии, в которых сила трения пропорциональна скорости. Скольжение без трения теоретически обосновывалось в работах [62, 64], когда поставленные выше условия не выполнялись.

Осцилляторная модель успешно описывает эффект ПС лишь при условии критического демпфирования кантилевера. Это является ее слабым местом, учитывая большую упругость кантилевера. Для устранения данного противоречия Джонсон и Вудхаус [65] ввели в рассмотрение упругую жесткость контакта и нашли соотношение между эффективной жесткостью системы кантилевер–поверхность и амплитудой периодической фрикционной силы (подробнее см. в разделе 5.2).

В целом, наиболее слабым пунктом данной теории является несоответствие модели точечного осциллятора действительной ситуации с зондом АСМ, когда зона контакта имеет размеры порядка десятков нанометров и, следовательно, включает большое число атомов. В

этом случае, как показывают расчеты [66], при различных положениях апекса алмазного зонда на поверхности графита (для зонда реальных размеров с радиусом кривизны 5–15 нм) изменение потенциальной энергии системы после проведения релаксации структуры не превышает 0,2 эВ, поэтому нельзя говорить о том, что скачки зонда идут от одного положения минимума энергии до другого. Экспериментальный факт же заключается в том, что период, связанный с эффектом ПС, совпадает с периодом поверхностной атомной структуры. Таким образом, в режиме контактной латеральной моды АСМ следует говорить не об "истинном атомном разрешении" поверхности, как это имеет место в модуляционном режиме [38], а об "атомарном контрасте". Об этом свидетельствует и факт отсутствия разрешения точечных атомных дефектов поверхности (в контактной моде).

Более реалистичная геометрия "равновесной" зоны контакта соответствует рис. 4а, а любое резкое латеральное закручивание кантилевера (рис. 4б) связано с увеличением энергии. В этом смысле *каждое* положение зонда на поверхности характеризуется минимумом энергии.

Молекулярно-динамические расчеты тоже предсказывают наличие эффекта ПС [67–69]. Так, Ландман и др. (см. [67] и ссылки в этой работе) изучали контакт Si (зонд)-Si (поверхность), Соренсен и др. — Cu (зонд)-Cu (111) (поверхность) [68]. Трение без износа наблюдалось при слабых нагрузках. Отмечалось также уменьшение силы трения при увеличении скорости сканирования. Более детальное обсуждение этих результатов мы отложим до раздела 4.3, здесь же заметим, что наиболее серьезные возражения, связанные с результатами МД-расчетов, относящихся к интерпретации эффекта ПС, вызывает диапазон скоростей ($1 - 2000$ м с $^{-1}$), которые значительно превосходят скорости сканирования в АСМ. Другая проблема, относящаяся в той же мере и к квазистатическим моделям, связана с незнанием реальной структуры зонда и отсутствием контроля за ней. Тем не менее численные МД-эксперименты значительно обогатили понимание структурных изменений, происходящих в контактной зоне.

По мнению автора настоящего обзора, необходимо проводить четкое различие между консервативными латеральными силами, действующими на зонд, и диссипативными (см. раздел 4.4). При движении зонда, соответствующем фрикционной петле, показанной на рис. 3, мы имеем дело с максимумами статической силы, при которой зонд начинает скользить. Однако мы не знаем реальной атомной структуры контактной зоны в соответствующий момент, и не имеем возможности судить о том, есть ли какое-нибудь движение атомов внутри нее. Авторы [35] считают, например, что на периферии контакта ограниченное скольжение атомов имеет место даже при очень малых латеральных силах. Следовательно, наблюдаемая латеральная сила не может быть отнесена целиком ни к диссипативной, ни к консервативной. Возможно, что она содержит и ту, и другую компоненту.

Как уже говорилось в разделе 2.5, экспериментальная информация, получаемая с АСМ при измерениях латеральных сил (см. рис. 3), еще не до конца понята. Это относится, например, к интерпретации тонкой структуры фрикционных петель. Наблюдаемая дискретность

малых изменений латеральной силы, скорее всего, отражает дискретность разрыва отдельных адгезионных связей, что аналогично разрыву связей в режиме подвода – отвода зонда в вертикальном направлении [70].

Что касается сдвига латерального контраста при перемене направления движения зонда на обратное (см. рис. 3), то это не кажется слишком необычным, поскольку контраст непосредственно не показывает атомную структуру. Для зонда в крайнем правом положении (верхняя кривая на рис. 3) система уже готова к микроскольжению, поэтому для нее безразлично, будет ли продолжать зонд далее двигаться вправо, или изменит направление на обратное — и в том, и в другом случае модуль силы должен далее уменьшаться (что и наблюдается). В итоге после резкого уменьшения в начальной фазе возвратного движения зонда латеральная сила оказывается близкой к нулю, контакт "разгружается", и лишь затем начинается новый рост латеральной силы (по модулю), продолжающийся до начала следующего цикла скольжения. Это еще раз показывает, что резкие изменения латеральной силы являются необратимыми и связаны с диссипативным характером процесса скольжения.

Атомарную периодичность эффекта ПС качественно объясняет модель образования и разрыва адгезионных связей (см. раздел 4.4). При каждом положении зонда на поверхности "пятно" контакта закрывает определенный ее участок, причем для пятна заданной формы количество атомов поверхности под ним изменяется в зависимости от латеральных координат с периодом решетки поверхности. В работе автора 1999 г. [53] это было, например, продемонстрировано для одно- и многослойных нанотрубок. Если зонд находится по отношению к поверхности в точке, соответствующей минимуму числа адгезионных связей вблизи границ контактного пятна, то при его резком микроскольжении (на малое расстояние по сравнению с периодом поверхности) диссипативная сила трения будет минимальна, так как количество обрывающихся и заново возникающих адгезионных связей относительно мало, а небольшие дискретные скачки, наблюдаемые как тонкая структура латеральной силы (см. рис. 3), не сопровождаются потерей устойчивости системы, продолжающей накапливать энергию. Напротив, в положении, отвечающем максимуму связей по границам пятна, их разрыв в результате микроскольжения с последующим резким падением латеральной силы на кантилевере приобретает катастрофический характер — и зонд срывается с места. Старые адгезионные связи (позади) разрываются, уменьшая сопротивление поступательному движению зонда, а новые, возникающие впереди, увлекают его вперед. Характер этого движения хорошо передается моделью, в которой "атомы-магниты", уложенные на поверхности в виде правильной решетки и имеют вертикальную степень свободы, а зонд, имеющий плоскую форму (с такими же магнитами на поверхности), установлен на маятниковом подвесе, ось которого перемещается с постоянной горизонтальной скоростью. Эта модель позволяет наглядно визуализировать атомарный эффект ПС на макроуровне.

В целом, однако, многие принципиальные стороны эффекта ПС еще остаются не выясненными. Отсутствует прежде всего ясность в определении конкретных экспериментальных условий, при которых эффект должен

наблюдаться, в конкретизации механизмов диссипативных потерь, в вопросе о длине периодичности и т.д. Последнее особенно актуально для щелочно-галлоидных кристаллов, для которых наблюдалось скольжение как с целым, так и с полуцелым периодом решетки [39, 71].

3.2. Адгезионные эффекты

Адгезионные эффекты, очевидно, имеют существенное значение в проблеме атомарного трения, поскольку определяют площадь контакта и взаимодействие зонда с образцом [6]. Адгезионные силы можно непосредственно измерять с помощью АСМ, используя режим подвода – отвода зонда, или с помощью измерений зависимостей сила трения – сила нагрузки [35, 42, 43, 72]. Если для интерпретации данных используется контактная механика, то двумя основными параметрами, которые определяются в этих измерениях, являются напряжение сдвига и работа адгезии. Напряжение сдвига пропорционально критической латеральной силе, вызывающей скольжение зонда в режиме прилипания – скольжения. Работа адгезии равна удельной энергии, отнесенной к единице площади контакта, необходимой для разрыва контакта. По определению, работа адгезии равна

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}, \quad (3.1)$$

где γ_1 , γ_2 , γ_{12} — удельные поверхностные энергии зонда, образца и межфазная энергия контакта, соответственно.

Основные вопросы, которые необходимо решить, касаются зависимости указанных величин от атомной структуры контакта, температуры, внешнего давления, химического состава и т.д. При этом следует различать "сухие" вакуумные условия и более сложный случай "мокрой" поверхности, когда межмолекулярные силы могут существенно изменяться благодаря присутствию молекул растворителя или растворенного вещества.

В случае "сухого" трения работа адгезии определяется силой отрыва зонда АСМ от поверхности. Сила отрыва, отрицательная по знаку, соответствует силе, приложенной к кантилеверу, необходимой для разделения поверхностей. Так, в теории Джонсона – Кендалла – Робертса (ДКР) [73] (см. подробнее раздел 4.1) для упругих адгезионных контактов имеем в случае зонда параболического профиля с радиусом кривизны R

$$P_0 = -1,5\pi R\gamma. \quad (3.2)$$

Теория ДКР описывает упругий контакт мягких материалов с сильным короткодействующим (притягивающим) адгезионным взаимодействием. Контакт жестких материалов с дальнедействующим притяжением лучше описывается теорией Дерягина – Муллера – Топорова (ДМТ) [27]. В этом случае численный коэффициент в (3.2) заменяется на 2.

Еще одно соотношение связывает остаточную силу трения F_0 в критической точке отрыва зонда и работу адгезии. В приближении ДКР они связаны соотношением

$$F_0 = \pi\tau \left(\frac{9\pi R^2 \gamma}{8E'} \right)^{2/3}, \quad (3.3)$$

где τ — напряжение сдвига, $E' = (1 - \eta_1)/E_1 + (1 - \eta_2)/E_2$, $E_{1,2}$ — модули упругости компонентов. В теории ДМТ

$F_0 = 0$, а сила отрыва соответствует ван-дер-ваальсовой силе притяжения и для контакта сферического зонда с плоской поверхностью равна

$$P_0 = \frac{HR}{6h^2}, \quad (3.4)$$

где H — постоянная Гамакера, R — радиус зонда, h — расстояние зонд–поверхность в момент отрыва. Типичные значения h лежат в пределах 0,2–0,3 нм [73], а постоянной H — в пределах 0,6–2,5 эВ.

Используя формулы (3.2), (3.3) и измеренные значения сил P_0 и F_0 , авторы [40] обнаружили зависимость $\tau \propto \gamma^{0,44}$ для взаимодействия зонда, покрытого платиной, со слюдой (в условиях высокого вакуума). При этом наблюдалось прогрессирующее уменьшение сил P_0 и F_0 от одного цикла сканирования к другому (рис. 5). Эти особенности авторы связывают с химическими или структурными изменениями в зоне контакта, индуцированными сканированием зонда. Предполагается также, что подобные изменения трения и адгезии могут быть обусловлены изменением характера соизмеримости контактирующих поверхностных структур.

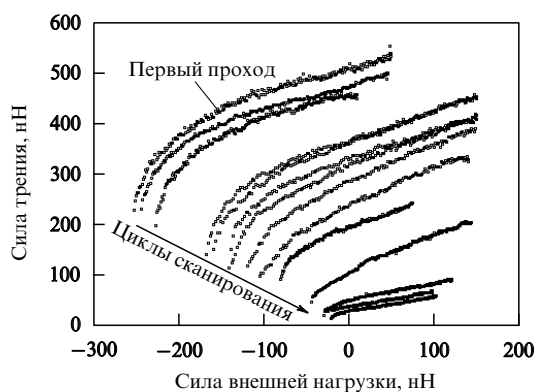


Рис. 5. Прогессирующее уменьшение энергии адгезии и напряжения сдвига при снятии экспериментальных зависимостей сила трения–сила нагрузки в случае сканирования платинового зонда по поверхности слюды в вакууме. После каждого цикла сканирования адгезионная сила отрыва и напряжение сдвига уменьшаются. Это означает, что трение и адгезия чувствительны к изменениям структуры и (или) химических взаимодействий в зоне контакта. Такое поведение имеет место независимо от изменений формы зонда. (Воспроизводится с разрешения М. Салмерона [43], авторское право Американского химического общества, 1996.)

Слабая зависимость напряжения сдвига от величины работы адгезии представляется весьма необычной, поскольку чаще наблюдается линейная пропорциональная зависимость между этими величинами (в отсутствие износа). Простейшей моделью, объясняющей ее, является модель "бульжной мостовой", эквивалентной модели Томлинсона. Скольжение поверхностей, находящихся во взаимном контакте, рассматривается аналогично качению колеса экипажа. В покое колесо попадает в углубление, образованное камнями мостовой, поэтому для того, чтобы привести его в движение, необходимо приложить латеральную силу, достаточную для того, чтобы колесо выбралось из ямы. В этой модели роль притягивающих поверхностных сил выполняет сила тяжести. Для атомно-гладкой поверхности бульжникам соответствуют атомы, но рассматриваемая картина

будет такой же и для структуры контакта, показанной на рис. 4а. Эксперименты, выполненные с АПС на поверхностях, покрытых гидроксильными группами и слоями молекул жидкости, подтверждают эту модель [4]. В этих работах также показано, что для систем цепных молекул работа адгезии возрастает, когда поверхности приводятся в контакт. Кроме того, наблюдается гистерезис площади контакта в процессе приближения и разделения поверхностей, а сила трения возрастает с его увеличением.

Израелашвили предложил теорию [74], устанавливающую связь трения и адгезии, обусловленную внутренней структурой молекулярных структур (углеводородов), но, в отличие от предсказаний этой теории, для "сухих" трибоконтактов адгезионный и фрикционный гистерезис не должен наблюдаться [43].

Другая модель, устанавливающая связь между напряжением сдвига и работой адгезии (в случае "сухих" контактов), предложена в работах [75] (подробнее см. в разделе 4.4). Рисунок 6 показывает корреляционную зависимость между макроскопическими значениями поверхностной энергии металлов и некоторых других твердых тел и произведением модуля сдвига на атомный радиус, построенную на основании имеющихся экспериментальных данных для однородных контактов [75]. Как отмечалось в разделе 2.4, модуль сдвига прямо пропорционален напряжению сдвига, поэтому можно полагать, что G и τ изменяются согласованным образом, а рис. 6 отражает в равной степени корреляцию τ и γ . Рисунок 6 показывает, что можно выделить две группы материалов с различным коэффициентом пропорциональности между τ и γ , или эта зависимость является нелинейной. В этом случае она близка к квадратичной: $\tau \propto \gamma^2$.

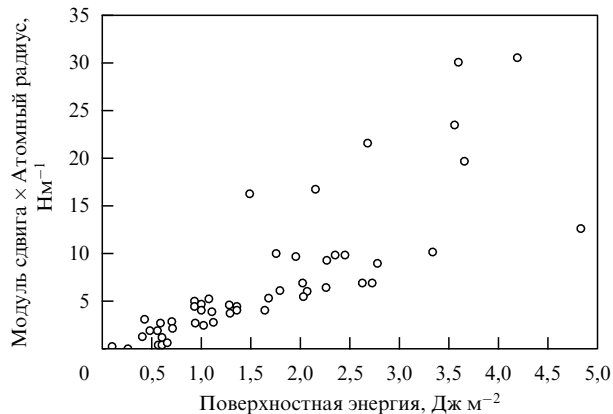


Рис. 6. Корреляция между произведением макроскопического модуля сдвига на атомный радиус и поверхностной энергией твердых тел. Значения поверхностной энергии приведены к температуре 0 К. (Расширенный вариант аналогичной диаграммы, опубликованной в [75].)

По мнению автора, следует обратить особое внимание на парадоксальное сравнительное сопоставление величины работы адгезии, измеренной с помощью АСМ, а также с ожидаемыми макроскопическими значениями этой величины, с одной стороны, и аналогичным сравнением для величин напряжений сдвига. Так, например, для контакта Si (зонд)–NbSe₂ (образец) экспериментальные значения напряжения сдвига, полученные с

АСМ при различных радиусах кривизны зонда, составляют 0,61–0,66 ГПа [35], т.е. близки к значению τ в макроскопическом случае, 0,57 ГПа. В то же время значения работы адгезии (0,065–0,1 Дж м⁻²) представляются сильно заниженными по сравнению с макроскопическими. Так, для твердого кремния поверхностная энергия близка к 1,8 Дж м⁻², для твердого ниобия — 2,5 Дж м⁻², для селена нет данных, но для твердого NbSe₂ можно предполагать, что она должна составлять около 0,3–1 Дж м⁻², поскольку NbSe₂ имеет слоистую структуру, подобную графиту, а для графита $\gamma \approx 0,33$ Дж м⁻². Следовательно, для контакта Si–NbSe₂ мы должны ожидать $\gamma_1 + \gamma_2 \approx 2,1–2,8$ Дж м⁻². Поэтому для того, чтобы получить наблюдаемые (крайне низкие) значения работы адгезии, надо допустить (в соответствии с формулой (3.1)), что межфазная энергия γ_{12} практически равна $\gamma_1 + \gamma_2$. Столь высокие значения γ_{12} , в свою очередь, должны свидетельствовать об очень сильной перестройке атомной структуры межфазной границы, которая представляется маловероятной в случае контактов твердых материалов. Для контакта однородных тел, например, мы имеем $\gamma_{12} = 0$.

Таким образом, предположение о том, что порядок величины макроскопических характеристик материалов при переходе к наномасштабам сохраняется, не является столь уж очевидным. Аналогичный вывод вытекает из анализа значений работы адгезии в других экспериментах (см., например, данные таблицы 1 в [3]).

Значительно более сложные адгезионные эффекты наблюдаются в случае "мокрых" трибоконтактов. Многие из них изучались при измерении кривых подвода–отвода [4]. Применение техники АСМ в этом случае представляется особенно перспективным, поскольку сольватационные силы являются наименее изученными. Измерения этих сил на поверхностях графита и слюды, покрытых *n*-додеканолом и октаметилциклотетразилоксаном, проводились с помощью АПС [76]. Интерпретация сольватационных сил проще, когда жидкость "зажата" между двумя макроскопическими гладкими пластинами, но не столь очевидна, когда одна из пластин заменяется зондом АСМ. Молекулярно-динамическое моделирование сольватационных сил для контакта никель (зонд)–золото с прослойкой гексадекана проводилось в работе [77].

Авторы [78] изучали связь между адгезией и трением зонда из нитрида кремния на поверхности Au(100), покрытой цепями встроенных органических молекул (алканов). В этих экспериментах была обнаружена линейная корреляция между макроскопическими значениями поверхностной энергии, измеренной по краевому углу смачивания, и силам трения.

Малые размеры зоны контакта иглы АСМ с поверхностью позволяют наблюдать "квантование" адгезионных сил. Так, в [79] этот эффект был замечен при измерениях адгезионных сил между зондом из нитрида кремния и поверхностью стекла, покрытой водой. На кривых подвода–отвода наблюдались дискретные скачки сил адгезии порядка 1 пН, причем удалось выявить термомеханические флуктуации координат зонда, соответствующие его различным метастабильным положениям, появляющимся из-за расслоения воды и (или) гидратированных ионов на поверхности ионных кристаллов. В этих экспериментах вероятность локализации зонда на расстоянии s от поверхности

определяется распределением Больцмана

$$p(s) \propto \exp \left[-\frac{V(s)}{k_B T} \right], \quad (3.5)$$

где $V(s)$ — потенциальная энергия, k_B и T — постоянная Больцмана и температура, соответственно. Измеренные минимумы $V(s)$, полученные при обращении (3.5), имели периодичность 0,15–0,3 нм, которая сопоставима с размерами молекул воды.

Большое количество других адгезионных эффектов наблюдалось при МД-моделировании [4, 18, 69, 80–83]. Среди них такие, как образование адгезионных лавин [84], пластическое течение материала зонда с образованием краудинонов и генерацией дислокаций [82, 85], вибрационный механизм компрессии и разрушения металлических наночастиц при неупругом ударе [82] и т.д. Между экспериментами и результатами МД-моделирования имеются, однако, определенные противоречия. Так, например, эксперименты, в отличие от МД-расчетов, не всегда обнаруживают гистерезис адгезионных сил.

В связи с трибологическим аспектом следует также отметить наблюдаемые в численных МД-экспериментах свидетельства в пользу существования дифференциального эффекта прочности (см. подробнее в [82]). Как утверждают авторы, прочность материалов при одноосном сжатии значительно выше, чем при растяжении. Если такой эффект имеет место, то может наблюдаться низкая прочность межфазных границ.

3.3. Химические эффекты

Трибохимические эффекты на макроуровне достаточно подробно описаны в монографии [86], но применение АСМ открывает новые интересные возможности [3, 6, 87].

Трение может стимулировать и подавлять химические процессы, а последние, в свою очередь, влияют на трение, чувствительное к химическому составу зоны контакта. Зависимость нормальных и латеральных сил от химического состава может быть, в частности, использована для получения соответствующих изображений и исследования химической реактивности поверхности.

Марти с соавторами [13] показали, что измерения латеральных сил между зондом из нитрида кремния и поверхностью кварца, находящейся в растворе, зависят от водородного показателя раствора. Авторы попытались связать наблюдаемую величину трения с адгезионным гистерезисом, наблюдавшимся в экспериментах с АПС [60]. В соответствии с теорией [74], в случае "мокрых" контактов адгезионный и фрикционный гистерезис являются результатом влияния сложных процессов, таких, как переориентация, взаимная диффузия и перепутывание цепных молекул углеводородов. Адгезионный гистерезис имеет место и для "сухих" контактов (см. рис. 5 и [43]), но в этом случае теория [74] не работает.

Фрикционный гистерезис на влажных поверхностях щелочно-галлоидных кристаллов наблюдался Карпиком и др. [39]. Измеренные зависимости сил трения от силы нагрузки для поверхностей KCl и KBr приведены на рис. 7 и качественно резко отличаются от аналогичных зависимостей в случае упругих контактов (ср. рис. 5, 12, 13). Для интерпретации этих кривых авторы высказывают предположение о структурной модификации контактной зоны. Аналогичные зависимости (линейного типа)

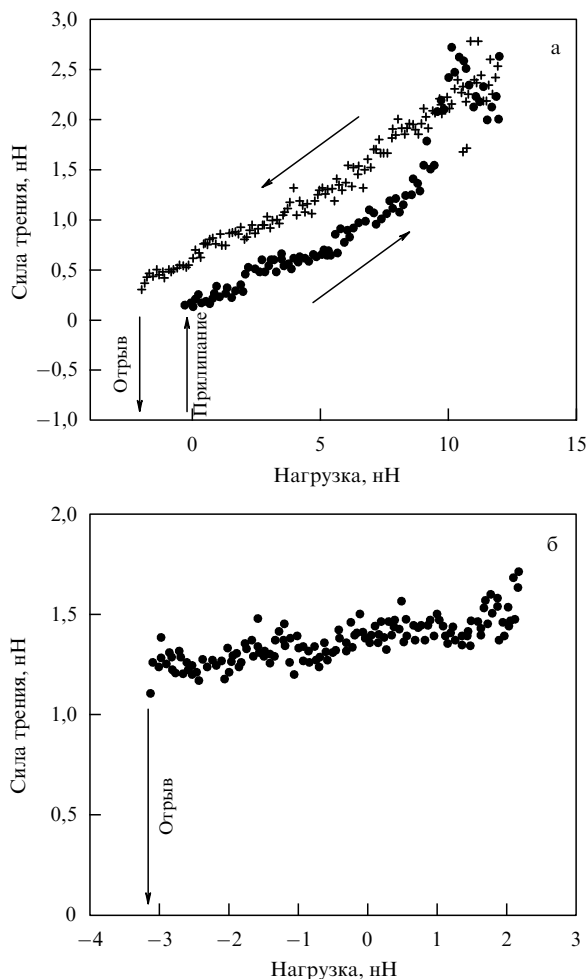


Рис. 7. Зависимость сила трения – сила нагрузки для KCl (а) и KBr (б). В случае (а) сила нагрузки изменялась в относительно широких пределах. Сила трения плавно возрастает до тех пор, пока сила нагрузки не становится равной 5,5 нН, после чего наблюдается более резкий подъем. При силах нагрузки, превышающих 9 нН, наблюдаются нерегулярные флуктуации силы трения, причем при уменьшении нагрузки величина силы трения обнаруживает гистерезис и не возвращается к первоначальным значениям. Случай (б) соответствует режиму малых нагрузок. Можно отметить значительную остаточную силу трения в точке отрыва зонда от поверхности, причем сила трения слабо (линейно) возрастает с ростом нагрузки. Такой тип зависимости резко отличается от аналогичных в случае упругих контактов (см., например, рис. 5). (Воспроизводится с разрешения М. Салмерона [43], авторское право J. C. Baltzer AG, 1998.)

наблюдались в [88] на пленках золота, нитрида кремния и органических материалов. Возможно, именно такие (линейные) зависимости специфичны для трибохимического износа. В случае влажной поверхности NaNO_3 в контакте с зондом было замечено расщепление диатомных ступенек на моноатомные и перенос материала ступенек на вышерасположенные террасы [89]. Изучалось также влияние влажности на силовые взаимодействия зонда с поверхностью [16, 17].

Явления трибохимической деградации отмечались в случае поверхности MoS_2 , а также алмазоподобных пленочных покрытий, в то время как для контакта алмаз – алмаз, напротив, наличие влажности приводило к ее уменьшению (см. [6]).

Трибохимические процессы уже нашли применение в нанолитографии (см. [90] и ссылки в этой работе),

поскольку области туннельных контактов с пассивированной поверхностью кремния подвергаются селективному окислению. В целом же их исследование в наномасштабе находится на начальной стадии.

3.4. Образование вмятин и царапин, износ

Трение без износа является следствием упругости контакта, когда не достигнут порог образования повреждений. Энергия может также превращаться в тепло в процессе пластической деформации, поэтому последняя играет важную роль в определении трибологических характеристик материалов.

Изображения, получаемые в контактной моде АСМ, как уже отмечалось, не могут выявить образование точечных дефектов, поэтому до сих пор неясно, образуются или не образуются они при сканировании в режиме малых нагрузок. Если точечные дефекты возникают, то они должны заметно влиять на силы трения. Этот вопрос нуждается в специальном теоретическом рассмотрении.

Износ материала образца и зонда отмечался во многих экспериментах (см. обсуждение в [3]). В некоторых случаях после сканирования участка поверхности повреждения наблюдались при силах нагрузки выше определенного порога, а иногда процесс наноизноса приобретал трибохимический характер [91]. В целом, конечно, необходимо проводить различие между износом и деградацией поверхности в вакуумных условиях, и в атмосферных, когда доминируют процессы окисления. В этом разделе мы обсуждаем лишь износ чистых поверхностей.

Как и следовало ожидать, глубина образования царапин (при наноиндентировании) увеличивается с возрастанием нагрузки. Наблюдая и контролируя этот процесс при изменении нагрузочных сил, можно исследовать механизмы усталости материалов и определять сопротивляемость ультратонких покрытий к износу. Поскольку методы АСМ позволяют проводить одно-временные измерения глубины индентирования и величины нормальных сил, открываются широкие перспективы исследования пластической деформации материалов и поверхностных покрытий. Подобные эксперименты выявили увеличение напряжения сдвига и микротвердости пленок золота по сравнению с макроскопическими образцами на порядок величины. Однако в некоторых работах (см., например, [92]) отмечалось уменьшение твердости с возрастанием нагрузки. Используя АСМ, можно переносить наноструктурный материал с одной поверхности на другую, как это было продемонстрировано, например, в случае фуллереновых пленок (см. [3]).

Трение и износ при более высоких нагрузках могут эффективно изучаться с использованием техники контролируемого многократного скольжения вдоль заданного направления [24]. В этой работе исследовались образование царапин и адгезионная прочность покрытий из карбида кремния, нитрида углерода и алмазоподобных пленок углерода толщиной 20 нм, при индентировании треугольным алмазным индентором, имевшим радиус кривизны 50 нм, при нагрузках от 0,2 до 0,8 мН. В начальной фазе скольжения индентора основным механизмом износа было "пропахивание" поверхности. Однако при возрастании числа сканирований или нормальной нагрузки начинал доминировать процесс тре-

щинообразования. Такие эксперименты представляют большой интерес для проверки теории трещин.

Появление точечных дефектов при сканировании зонда АСМ с малыми нагрузками впервые теоретически предсказано Шлюгером и др. [93], которые моделировали взаимодействие зонда MgO с чистыми поверхностями скола NaCl и LiF. Предполагалось, что химически активная группа OH⁻ локализована на острие зонда. При последующем моделировании наблюдалось образование вакансий и междоузельных атомов на поверхности образца, а также движение индивидуальных ионов через контактную зону.

Моделирование атомарного износа проводилось многими авторами [67–69, 82]. В этих работах наблюдалось образование адгезионных лавин [82], пластическое течение атомов в междоузельные положения и экструзия материала вблизи поверхности зонда [83], образование дислокаций [69, 94]. Так, при моделировании контакта Ni (зонд)–Au (поверхность) и наоборот, наблюдалась нестабильность при приближении зонда к образцу на расстояние около 0,4 нм [4]. Вблизи соответствующей точки возникала сильная адгезионная связь, сопровождаемая внезапным "смачиванием" никеля атомами золота. Удаление зонда от поверхности приводило к значительной неупругой деформации и разрушению образца в области контакта [69].

Некоторые новые особенности адгезионного износа наблюдались в работах [82] в случае W (зонд)–Fe (образец). Авторы отмечают несколько его стадий: сдвиг атомов поверхности перед движущимся зондом, межфазное перемешивание, упорядочение и "прилипание" атомов зонда к поверхности образца. Моделирование для ионных кристаллов (CaF₂) и кристаллов кремния выявило сдвиг материала поверхности и межфазный перенос [95], а также фрагментацию материала из-за столкновений с зондом [96]. Авторы [69] в процессе моделирования скольжения никелевого зонда по относительно мягкой поверхности меди (несоизмеримой со структурой никеля) наблюдали особенность циклов скольжения–прилипания, состоящую в том, что каждый цикл включал два различных процесса, сопровождавшихся структурными фазовыми превращениями: в течение первой стадии скольжения один слой атомов никеля изменял структуру в соответствии со структурой поверхности меди, а затем два слоя образовывали новую структуру в течение второй стадии (см. раздел 4.3). В конечном итоге это приводило к износу, причем при малых нагрузках латеральная сила имела квазилинейное возрастание в течение стадии прилипания и более резкий обрыв в стадии скольжения. Это качественно согласуется с экспериментальными данными АСМ (см. рис. 3). При больших нагрузках скольжение–прилипание становилось менее регулярным.

3.5. Граничная смазка и сдвиговое упорядочение пленочных структур

Среди теоретических проблем, связанных с нанотрибологией, наиболее сложными являются проблемы граничной смазки, поскольку корреляция свойств смазочных материалов с адгезией и трением вызывает появление большого числа новых физических эффектов [6]. Широко применяются смазочные покрытия на основе самоподдерживающихся мультимолекулярных слоев жидкостей. Более эффективный метод состоит в нанесении на кон-

тактирующие поверхности цепных многозвенных молекул [4]. Такие самоупорядочивающиеся монослои могут быть получены осаждением пленок Лэнгмюра–Блоджетт (ЛБ) или химическим "встраиванием". Кроме того, в последнее время в качестве смазок находят широкое применение фуллерены и нанотрубки.

Детальное обсуждение применений АСМ и АПС в изучении смазочных покрытий и их структуры при сдвиге и сжатии можно найти в обзорных статьях [3, 4], поэтому остановимся только на наиболее интересных деталях соответствующих экспериментальных результатов.

Структура сверхтонких пленок в сильной степени зависит от межмолекулярных сил внутри пленки и взаимодействия с подложкой. Причем, как отмечают авторы [4], влияние двух прилегающих к пленке твердых поверхностей приводит к значительно большему разнообразию межфазных свойств, чем в случае одной поверхности. Если взаимодействие твердой поверхности с жидкой прослойкой индуцирует затвердевание последней и пленка периодически плавится и затвердевает в процессе скольжения, то трение поверхностей носит характер скольжения–прилипания. Прилипание соответствует "замораживанию" пленки и приводит к возникновению статической силы трения. Скольжение возникает при индуцировании плавления пленки вследствие сдвига, в результате чего трение приобретает кинетический характер.

Относительная величина межмолекулярных сил и сил взаимодействия с подложкой зависит от длины звеньев цепных молекул или от числа групп CH₂ (*n*), входящих в их состав [3]. Ожидается, что при *n* < 10 доминирующую роль играют ван-дер-ваальсовы силы между молекулами и подложкой, а при *n* > 12 более существенны ковалентные взаимодействия "головок" отдельных молекул между собой. Для самоупорядочивающихся структур типа силанов необходимо принимать во внимание как взаимодействие с подложкой, так и взаимодействие цепочек отдельных молекул. В этом случае образование "мостиков" Si–O–Si, соединяющих соседние молекулы, искажает структуру головных частей молекул, прилегающих к подложке, и приводит к исчезновению дальнего порядка пленочной структуры.

Оверни и др. (см. [97] и ссылки в этой работе), используя модуляционный режим АСМ, наблюдали корреляцию между трением и упругими свойствами пленок. Так, более мягкая пленка под действием силы нагрузки образует контакт с большей площадью и, соответственно, с большим трением. Молекулярные структуры пленок существенно зависят от приложенного давления и температуры. Для более острых зондов (с радиусом кривизны около 100 нм) давления достигают значений порядка нескольких ГПа, поэтому зонды легко протыкают пленки и смещают молекулы в латеральном направлении. Давления порядка 10–200 МПа не могут вызвать заметных изменений структуры, и молекулы остаются в более или менее нормальном состоянии, удерживая нагрузку, приложенную к кантилеверу, а зонд скользит по "головкам" молекул. Критическое значение силы нагрузки *P_c*, характеризующее изменение структуры пленки, увеличивается с возрастанием радиуса зонда. При этом для молекул тиолов на поверхности золота начальная структура пленки восстанавливается после снятия нагрузки, а для силанов этого не происходит.

Достаточно простое объяснение последнего эффекта можно дать, рассматривая упругую деформацию пленки, с одной стороны, и увеличение площади контакта при ее сжатии — с другой [3]. Процесс деформации вызывает поглощение энергии, тогда как увеличение межфазной границы раздела, наоборот, является ее источником. Обратимость перехода для тиоловых пленок (при снятии нагрузки) связана с относительно малым числом молекул, перемещающихся из области под зондом в окружающее пространство, поскольку они имеют конечную латеральную сжимаемость. Для силановых пленок на слюде, напротив, деформация со стороны зонда и перемещение молекул вызывают необратимое разрушение перемычек Si–O–Si, поэтому исходная структура не восстанавливается.

Динамические структуры, возникающие при смазочном скольжении поверхностей, несущих слой поверхностно-активных веществ и (или) полимеров, зависят от температуры и скорости скольжения. Этот факт известен как принцип температурно-временной суперпозиции. Высокие скорости скольжения и низкие температуры способствуют затвердеванию пленок, тогда как низкие скорости и высокие температуры вызывают их плавление [4]. В результате твердые пленки обнаруживают прерывистое скольжение–прилипание с большим трением, а жидкие — суперкинетическое скольжение вязкого характера с низким трением. Промежуточный случай характеризует пленки аморфной структуры с высоким трением вследствие запутывания молекулярных цепей. Атомистическое моделирование этих структурных изменений и фазовых превращений в целом согласуется с результатами экспериментов.

Крим и Чиарелло [98] изучали влияние структурных превращений на время затухания движения адсорбированных пленок криптона методом кварцевого микробаланса. Продолжительное время скольжения, очевидно, связано с низким трением. Было обнаружено, что время скольжения для твердых монослойных структур больше, чем для жидких. Находясь в твердой фазе, атомы криптона "заперты" в несоизмеримой структуре с атомами подложки (Au). Поэтому из-за отсутствия устойчивой локализации (с минимумом энергии относительно подложки) пленки Kt скользят с низким трением. Для соизмеримых структур, напротив, сила трения оказывается на много порядков больше [62]. Это поведение диаметрально противоположно тому, что характерно для рассмотренного выше трения слоев цепных органических молекул.

Ряд аналогичных результатов, связанных с трением адсорбированных пленок, получен в численных МД-экспериментах. В частности, подтверждено существование переходов от несоизмеримой к соизмеримой (с подложкой) структуре пленок, оказывающее определяющее влияние на величину сил трения. Так, Тамура с соавторами [99] рассмотрели реалистическую модель трения между поверхностями (001) талька (при давлении 1 атм и температуре 300 К). Общее число атомов составляло 570. Было взято по 7 атомных слоев у каждой пленки и наложены периодические условия в плоскости скольжения (xy). Задавая скорость (50 м с^{-1}) у атомов верхней пленки (или у ее части), авторы анализировали движение центра масс. Было установлено, что трение больше в случае соизмеримых структур с нулевым углом разориентации и мало для несоиз-

меримых структур с углом разориентации 30° . Была обнаружена также связь силы трения с флуктуациями межфазного потенциала взаимодействия.

В работе [100] проводилось МД-моделирование движения моноатомного адсорбированного слоя на кристаллической поверхности (для условной модельной ситуации). Образец включал 5760 атомов, а температура фиксировалась ниже точки плавления. Основным результатом является обнаружение эффекта "запирания" движения в течение короткого интервала времени (около 0,1 нс), при этом внешние силы оставались неизменными. Необходимыми условиями для "запирания" являются наличие несоизмеримости и структурного вырождения, способствующих реконструкции и переходу структуры пленки к другой эквивалентной модификации.

Роль электронных и фоновых возбуждений в проблеме динамического трения адсорбированных пленок теоретически изучалась многими авторами. Мы вернемся к обсуждению этих вопросов в разделе 4.5.

3.6. Металлические наноконтакты

В ряде работ проводились синхронные измерения нагрузочных сил и электрического тока в проводящих металлических наноконтактах между зондом и образцом из того же материала. Измерения проводились как при комнатной температуре в окружающей атмосфере, так и в высоком вакууме [70, 101]. Измерялись дискретные скачки проводимости наноконтактов, соответствующие релаксации сил отрыва зонда от поверхности. Каждый скачок проводимости был порядка величины кванта проводимости, $2e^2/h$, а каждый скачок нормальной силы $\Delta F = 1,5 \pm 0,2 \text{ нН}$. Такие изменения проводимости и силы взаимодействия можно ожидать при разрыве одноатомного контакта (см. раздел 4.3). Скачки проводимости при разрыве металлических туннельных контактов регистрировались также с применением СТМ.

Существующее теоретическое объяснение дискретного изменения проводимости связывает механизм данного эффекта с атомной перестройкой контактной зоны, включающей стадию упругого расширения и стадии пластического течения и разрыва контактных перемычек, наблюдающиеся с периодичностью межслоевых расстояний в образующейся контактной перемычке. Образование протяженных перемычек между зондом и образцом приводит к гистерезису зависимости сила–перемещение при опускании и поднятии зонда. Удаление зонда от поверхности вызывает значительную деформацию образца, включающую встречное движение прилегающих к контакту слоев материала зонда и образца, а также образование и разрыв контактной перемычки. Следовательно, гистерезис зависимости сила–расстояние является следствием разрушения образца. Это подтверждается МД-моделированием [69].

Наглядное представление об этой картине дает аналогия с ложкой, медленно вытаскиваемой из полусасахаренного меда. В исходном состоянии (когда ложка погружена), поверхность меда является гладкой и его зернистая ("атомная") структура не видна. Напротив, когда ложка уже начинает отрываться, мы можем отчетливо наблюдать слоистую структуру отдельных "зерен" в контактной перемычке (струе), соединяющей ложку с основной массой меда, причем заметны вариации скорости медленно стекающей струи, связанные с

разрывом жидких прослоек между отдельными крупинками меда.

Очень важным результатом экспериментов [70, 101] является тот факт, что величина упругой контактной жесткости оказывается сравнимой с оценками, вытекающими из макроскопической контактной теории (рис. 8). При фиксированном напряжении на контакте ток и контактная проводимость оказываются пропорциональными площади контакта при любом механизме проводимости [3, 43]. Это позволяет использовать измерения тока и проводимости для относительной калибровки площади наноконтактов.

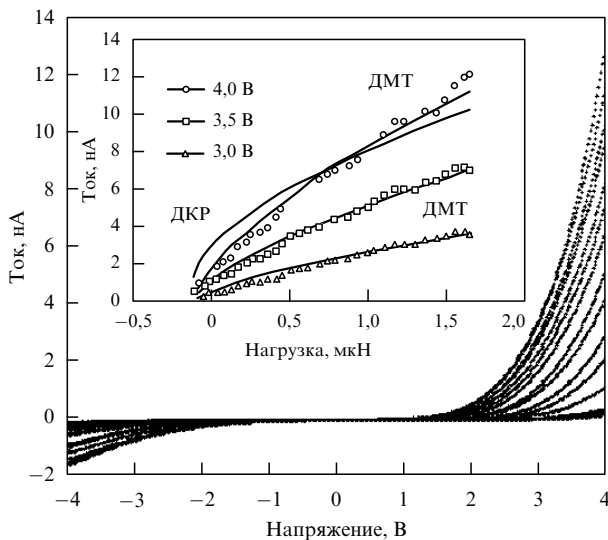


Рис. 8. Семейство вольт-амперных характеристик туннельного тока в зависимости от нагрузочных сил (до 1,7 мкН), измеренных в процессе смещения образца (показана только каждая седьмая кривая). На вставке: зависимость туннельного тока через контакт в зависимости от приложенной нагрузки при постоянном напряжении. Можно констатировать хорошее согласие величины туннельного тока, пропорционального площади контакта, с теорией ДМТ. Приближение ДКР (соответствующая кривая показана только для первой серии измерений), очевидно, плохо описывает данный жесткий контакт (карбид вольфрама – алмаз). (Воспроизводится с разрешения М. Салмерона [72], авторское право Американского физического общества, 1998.)

3.7. Трение пленок, адсорбированных на поверхностях сверхпроводников

В недавней работе [18] Крим и др., используя технику МККМ, обнаружили внезапное уменьшение (примерно вдвое) динамической силы трения, действующей на слой молекул азота, физически адсорбированный на поверхности свинцовой пленки, при понижении температуры ниже точки перехода свинца в сверхпроводящее состояние. Перссон и Тосатти [102] обсуждали вероятные физические причины этого эффекта, связанные с электронным вкладом в динамическое трение.

В эксперименте использовалась свинцовая пленка с адсорбированным слоем молекул азота (толщиной 1,6 ML), охлажденная до температуры ниже $T_c = 7$ К. Наблюдавшийся резкий скачок времени затухания кварцевого осциллятора очевидным образом связан с переходом свинца в сверхпроводящее состояние. Анализируя роль электронного трения, авторы [102] отмечают, что в

соответствии с существующими представлениями об этом механизме (при нормальных температурах) резкого изменения трения не должно наблюдаться из-за непрерывного изменения числа электронов, переходящих в сверхпроводящий конденсат, а это противоречит эксперименту.

Адсорбированная пленка молекул азота при таких температурах должна быть твердой и, по-видимому, имеет несоизмеримую с подложкой структуру. Такой структуре соответствует низкое трение. Однако нет никакой ясной причины того, что затвердевание происходит именно при температуре сверхпроводящего перехода.

Можно высказать точку зрения, основанную на роли флуктуационно-электромагнитного трения (см. раздел 4.5). Если в процессе взаимодействия криптоновой пленки со свинцом (в нормальном состоянии) существенный вклад, дающий примерно половину суммарного трения, вносят процессы поглощения электромагнитных волн в области частот вблизи 10^{12} Гц, соответствующей ширине энергетической щели свинца, то при его переходе в сверхпроводящее состояние, очевидно, трение должно уменьшиться. Такая область частот может быть характерна для дипольного механизма релаксации затвердевшей пленки, но вообще говоря, нетипична для нормальных металлов.

В заключение заметим, что даже при обычных температурах соотношение между различными вкладами в динамическое трение продолжает оставаться предметом интенсивного обсуждения (см. раздел 4.5), поэтому вопрос, касающийся теоретической интерпретации эффекта [18], оставляет широкий простор для различных точек зрения.

3.8. Трибоэмиссия частиц, электромагнитных и акустических волн

В работе [15] исследовались трибоэлектромагнитные явления для различных контактов скольжения, используемых в устройствах магнитной записи на жесткие диски. Измерялся выход заряженных частиц и фотонов в процессе скольжения алмазного зонда с радиусом кривизны 10 мкм, при силе нормальной нагрузки 0,5 Н и скорости скольжения $2-7$ см s^{-1} (в атмосферных условиях). Результаты этих экспериментов выявили корреляцию, характеризующую увеличение выхода частиц с увеличением удельного сопротивления материала поверхности (рис. 9).

Для оценки упругой энергии, запасаемой в типичном нанотрибоконтакте, можно воспользоваться соотношением теории Герца: $U = 0,15P^{5/3}/R^{1/3}E'^{1/3}$ эВ, где P , R , E' выражены в нН, нм и ТПа. Тогда при $P = 100$ нН, $R = 50$ нм и $E' = 0,1$ ТПа получим величину около 415 эВ. С другой стороны, трещинообразование и адгезионные процессы, происходящие на поверхностях свежего скола диэлектрических материалов, могут сопровождаться появлением сильных локальных электрических полей, способных дополнительно ускорять заряженные частицы.

Можно предположить, что образующиеся при трении зонда заряженные частицы оказываются способны покинуть поверхность и могут быть зарегистрированы лишь в том случае, если время разряда возникающих электрических полей достаточно велико. Для металлов это время примерно равно 10^{-15} с, поэтому даже быстрые элект-

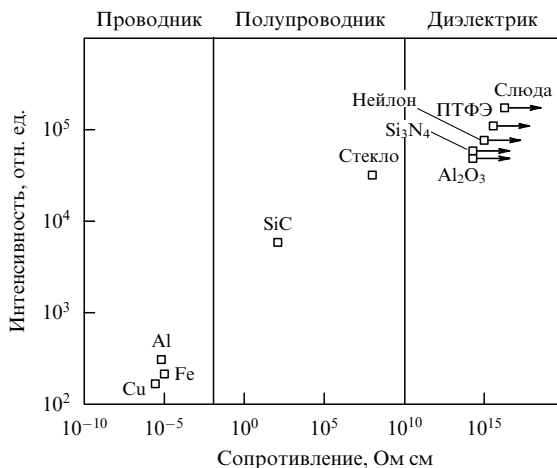


Рис. 9. Корреляция между интенсивностью заряженных частиц, эмиттированных из зоны контакта зонд–поверхность, и проводимостью твердых тел. Измерения проводились в воздухе для алмазного зонда радиусом 10 мкм при силе нагрузки 0,5 нН и скорости скольжения 7 см с⁻¹. Стрелки показывают, что значения сопротивления выходят за пределы чувствительности прибора. (Воспроизводится по работе [15].)

роны, имеющие скорости порядка скорости Ферми (2×10^8 см с⁻¹) не имеют времени для того, чтобы покинуть поверхность. Следовательно, наблюдаемый в случае металлов выход положительных и отрицательных частиц, по всей видимости, связан с химической реактивностью поврежденной зондом поверхности, взаимодействующей с окружающими молекулами воздуха.

Для полупроводников и диэлектриков ситуация противоположная, и значительная часть частиц может уйти с поверхности в процессе полевой десорбции или испарения. Эти соображения дают качественное объяснение наблюдаемым зависимостям выхода частиц в случае проводников и диэлектриков (см. рис. 9).

Очевидно, необходимо проведение более детальных экспериментов такого рода для определения специфики соответствующих механизмов эмиссии в вакуумных условиях. Прежде всего целесообразно измерить энергетические спектры вылетающих частиц. Предполагая, что выход частиц пропорционален площади фактического контакта A , можно оценить относительное уменьшение выхода при переходе от микро- к наномасштабам. В приближении Герца для площади контакта имеем $A \sim (PR)^{2/3}$, где P и R — сила нормальной нагрузки и радиус кривизны зонда, соответственно. Тогда при $P = 100$ нН и $R = 30$ нм получим выход частиц порядка 10^{-6} от наблюдавшегося в [15]. Такой выход вполне может быть измерен при использовании более чувствительных детекторов.

Эффекты нанотрибоземиссии электронов, очевидно, имеют много общего с экзоэлектронной эмиссией, наблюдаемой в различных условиях, измерение которой является одним из перспективных методов изучения поверхностей. Техника АСМ дает прекрасную возможность проводить синхронную со сканированием образца запись спектров экзоэлектронной эмиссии, возникающей при нормальном и латеральном нагружении нанотрибоконтактов. Насколько известно автору, такие измерения до сих пор не проводились.

Авторы [103] проводили наблюдения акустической эмиссии, возникающей при скольжении магнитных запи-

сывающих головок с промежуточным типом контакта. Такая эмиссия служит сигналом о контакте зонда с поверхностью при образовании царапин [50].

В целом, очевидно, быстротекающие процессы, происходящие в зоне контакта поверхностей, могут генерировать излучение разных типов, поэтому соответствующие эффекты целесообразно использовать для изучения нанотрибологических воздействий на поверхность.

В заключение этой части обзора сформулируем наиболее важные проблемы экспериментального характера, решение которых должно углубить понимание физики нанотрибоконтактов.

— Получение надежной количественной информации с помощью АСМ требует проведения *in situ* силовой калибровки, с учетом конкретных инструментальных особенностей, таких как связь нормального и латерального сигнала, нелинейность пьезокерамики, ползучесть, гистерезис и т.д.

— Одной из приоритетных задач является определение характеристик зонда, его формы, структуры и химического состава. Необходимо сочетание и применение различных методов определения и контроля формы, а также комбинаций различных материалов и геометрии контактов. В этой связи можно обратить внимание на методы определения формы зонда и площади контакта, основанные на измерениях контактной проводимости и выхода обратного рассеяния малоинтенсивного ионного пучка при резерфордском рассеянии. Неизвестные свойства зондов могут быть выявлены путем сравнительного анализа их характеристик. В этом отношении весьма перспективными материалами зондов представляются одиночные фуллерены и нанотрубки.

— Целесообразно проведение более детального изучения эффекта прилипания–скольжения и механизма адгезионного износа в более широком интервале скоростей скольжения для различных сочетаний материалов. Имеется ряд малоизученных сторон этого эффекта, связанных с характером периодичности, порогом начала скольжения и анизотропией, критериями антифрикционного скольжения, образованием точечных дефектов, определением роли эффекта структурной соизмеримости и флуктуаций межфазного потенциала.

— Фундаментальные процессы диссипации энергии при трении остаются слабоизученными. Необходимо, в частности, определение специфики динамических механизмов электронного (электромагнитного) и фононного трения. Механизмы бесконтактного динамического трения могут изучаться не только с применением техники МККМ, но и в динамическом режиме АСМ. Необходимо определение зависимости динамических сил трения от скорости, температуры, радиуса зонда и расстояния его от поверхности, от приложенной нагрузки, диэлектрических свойств материалов, химического состава и структуры поверхности, влажности (состава окружающей атмосферы) и т.д. В связи с методикой МККМ и определением механизмов динамического трения целесообразно изучить z -зависимость времени затухания адсорбируемых пленок, используя адсорбированные слои с разным размером и типом молекул.

— Возникла необходимость более интенсивного изучения трибохимических, трибоэлектромагнитных и трибоакустических эффектов. В частности, представляет большой интерес исследование чувствительности нор-

мальных и латеральных сил к химическому контрасту. Богатую информацию о структуре и свойствах контактов может дать измерение трибоэмиссии частиц на наноструктурном уровне.

4. Теория сил трения в нанотрибоконтактах

4.1. Приближения контактной механики и сравнение с данными АСМ

Несмотря на то, что основные приближения контактной механики были разработаны для описания макроконтатов [12, 27, 73], в ряде работ последнего времени было показано, что при переходе к атомарным масштабам они во многих случаях позволяют получить реалистические оценки ряда величин, измеряемых с помощью АСМ [3, 32, 35]. Поэтому, прежде чем перейти к обсуждению экспериментальных данных, дадим краткую сводку основных теоретических соотношений.

Все рассматриваемые модели описывают упругий контакт двух выпуклых тел с радиусами кривизны $R_{1,2}$. Наиболее ранний вариант теории соответствует модели Герца, в которой адгезионные силы не учитываются. Модель Джонсона–Кендалла–Робертса учитывает адгезию в контактном приближении путем введения величины работы адгезии γ (см. (3.1)). Приближение Дерягина–Муллера–Топорова [27] учитывает не только сами адгезионные силы, но и их конечный радиус действия через параметр z_0 , соответствующий равносному расстоянию двух плоских поверхностей. Форма зоны контакта в данном случае сохраняется такой же, как и в модели Герца, причем теория ДМТ адекватно описывает контакт жестких поверхностей с дальнедействующими силами притяжения. Модель ДКР соответствует контакту двух поверхностей из мягких материалов и/или с большими радиусами кривизны.

Если взаимодействие между атомами тел задано потенциалом Леннарда-Джонса, то соотношение между различными вариантами теории определяется универсальным безразмерным параметром

$$\mu = 2,92 \left(\frac{\gamma^2 R}{E'^2 z_0^3} \right)^{1/3}, \quad (4.1)$$

где E' — приведенный модуль упругости (см. (3.3)), а $R = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$ — приведенный радиус кривизны. "Герцевскому" типу решения соответствует $\mu = 0$; при $\mu < 1$ (а практически уже при $\mu < 0,5$) имеет место предел ДМТ, а при $\mu > 1$ — ДКР.

В промежуточном интервале при $\mu \approx 1$ теория обобщена Магисом и Дагдейлом (М–Д) [104], а недавно Бартель (см. вторую ссылку в [105]) рассмотрел случай потенциала взаимодействия произвольного вида.

Для нанотрибологии наиболее важными являются формулы для радиуса зоны контакта a и силы адгезионного трения F , определяемой вторым слагаемым в формуле (2.5). Эти формулы можно записать в следующих приближениях:

а) приближение Герца

$$a = \left(\frac{0,75RP}{E'} \right)^{1/3}, \quad (4.2a)$$

$$F = \pi\tau a^2; \quad (4.2б)$$

б) приближение ДКР

$$a = \left(\frac{9\pi\gamma R^2}{8E'} \right)^{1/3} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{2P}{3\pi\gamma R}} \right)^{1/3}, \quad (4.3a)$$

$$F = \pi\tau a^2, \quad (4.3б)$$

причем критическая сила отрыва зонда определяется формулой (3.3);

в) приближение ДМТ. Формула для a совпадает с (4.2a), а сила трения равна

$$F = \pi\tau \left(\frac{0,75R}{E'} \right)^{2/3} (-2\pi R\gamma + P)^{2/3}, \quad (4.4)$$

критическая сила отрыва, очевидно, равна $P_0 = -2\pi R\gamma$.

Во всех приведенных формулах, как и раньше, τ — напряжение сдвига. В приближении М–Д сила трения определяется по формуле (4.3б) с дополнительным множителем (> 1), получаемым из трансцендентного уравнения [104]. Как следует из формул (4.3a) и (4.3б), в точке отрыва зонда от поверхности сохраняется конечный радиус контактной площадки и, соответственно, конечное значение минимальной силы трения (см. (3.3)). Это справедливо и для приближения М–Д. В случае же приближения ДМТ в точке отрыва зонда сила трения и радиус контакта равны нулю. Таким образом, отсутствует гистерезис соответствующих величин.

Пропорциональность между силой трения и площадью контакта наблюдается в экспериментах как с АСМ, так и с АПС. В экспериментах с АПС (подробнее см. [3]) в случае пленки ЛБ между пластинами слюды обнаружена линейная зависимость напряжения сдвига от давления (τ_0 и α — эмпирические параметры):

$$\tau = \tau_0 + \frac{\alpha P}{\pi a^2}. \quad (4.5)$$

Для "сухих" контактов τ не зависит от P . Это подтверждается результатами работы [47], в которой измерялись силы трения зонда из нитрида кремния на поверхности слюды. В этом эксперименте сила трения (как функция нагрузки) измерялась непосредственно после измерения контактной жесткости. Используя (4.3б) и (2.4), для напряжения сдвига нетрудно получить следующую формулу:

$$\tau = \frac{64G'^2 F}{\pi k_c^2}, \quad (4.6)$$

где k_c — контактная жесткость. Как оказалось [47], сила трения F и контактная жесткость, а в соответствии с (4.6) и напряжение сдвига, не зависели от нагрузки, за исключением области отрыва зонда от поверхности, где сказывалось действие капиллярных сил из-за наличия относительной влажности (55 %).

Из формул (4.2)–(4.4) следует, что зависимость сила трения–сила нагрузки определяется двумя экспериментально измеряемыми параметрами: критическими значениями силы отрыва и силы трения, или, эквивалентно, любой парой значений (P, F) на кривой $F(P)$. Если имеется дополнительная зависимость между τ и γ (см. раздел 3.2), то единственным неопределенным параметром модели остается величина приведенного упругого модуля E' или радиуса зонда R . Это дает возможность

применения АСМ для определения механических, геометрических и адгезионных характеристик контактов.

Результаты наиболее известных экспериментов, в которых измерялись зависимости $F(P)$ для упругих наноконтактов в вакууме, приведены в работах [35, 43, 72]. Для интерпретации полученных данных авторы этих работ применяли следующие приближения: ДМТ в случае зонда из карбида вольфрама на поверхности (111) алмаза [72] — это случай наиболее жесткого контакта (рис. 10); М–Д для контакта кремний–NbSe₂ [35] и ДКР для контакта Pt–слюда [43] (рис. 11). Измеренные и вычисленные величины, характеризующие данные эксперименты, приведены в таблице.

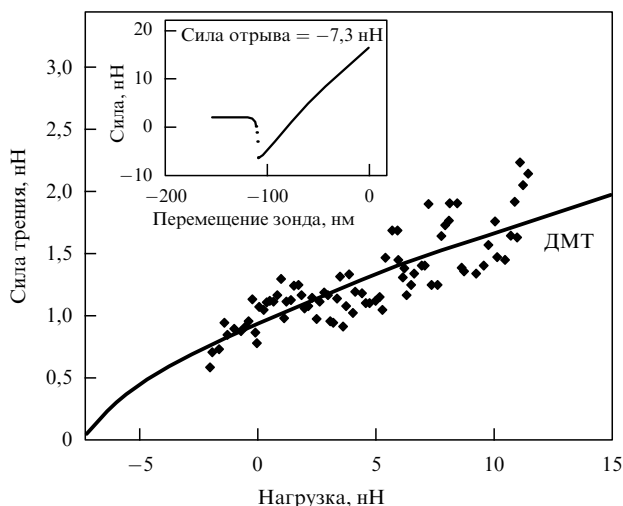


Рис. 10. Экспериментальная и теоретическая (соответствующая модели ДМТ) зависимость силы трения от силы нагрузки для очень жесткого контакта между зондом из карбида вольфрама и поверхностью (111) алмаза, обработанной водородом. На вставке: кривая сила–расстояние. Экспериментальное значение силы отрыва ($-7,3$ нН) находится в очень хорошем согласии с теоретическим значением, предсказываемым кривой ДМТ. (Воспроизводится с разрешения М. Салмерона [72], авторское право Американского физического общества, 1998.)

Таблица. Сводка эмпирических параметров, измеренных с помощью АСМ в случае "сухих" упругих нанотрибоконтактов в вакууме. Пары чисел в последнем столбце соответствуют максимальным и минимальным экспериментальным значениям, полученным в процессе фрикционного сканирования.

Работа	[72]	[35]	[43]		
Модель	ДМТ	М–Д	ДКР		
Система	WC–алмаз (111)	Si–NbSe ₂	Pt–слюда		
E' , ГПа	460,1	40,3	44,8		
z_0 , нм	0,2	0,2	0,2		
R , нм	110	12	45	140	
F_0 , нН	0	2,5	8,0	210	7,9
$-P_0$, нН	7,3	7,0	21,9	267	12
τ , ГПа	0,238	0,61	0,66	0,921	0,27
γ , Дж м ⁻²	0,0106	0,099	0,087	0,404	0,019
μ	0,0065	0,61	0,58	0,38	0,07

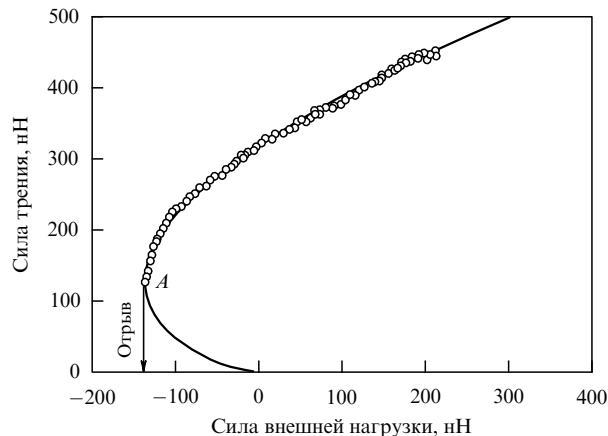


Рис. 11. Характеристическая кривая сила трения–сила нагрузки для покрытого платиной зонда на поверхности свежего скола слюды в вакууме при однократном сканировании вдоль заданного направления (см. также рис. 5). На оси абсцисс приведены силы внешней нагрузки (пропорциональные вертикальному отклонению кантилевера). Нулевое значение соответствует положению зонда вне контакта с образцом. На оси ординат приведены усредненные критические значения латеральных сил для каждого значения нагрузочной силы (см. рис. 3). Можно отметить нелинейную зависимость трения от нагрузки и конечное значение силы трения в точке отрыва зонда А. Сплошная кривая соответствует приближению ДКР, построенному по значениям силы трения и силы отрыва в критической точке контакта. Нижняя часть теоретической кривой нестабильна, так как контакт исчезает уже в точке А. (Воспроизводится с разрешения М. Салмерона [43], авторское право Американского химического общества, 1996.)

Анализируя приведенные данные, можно отметить, что только эксперименты [35, 72] удовлетворяют условиям применимости соответствующих приближений (М–Д и ДМТ) по величине параметра μ . В работе [43], строго говоря, величина μ соответствует приближению ДМТ или М–Д, однако форма экспериментальных кривых $F(P)$ не описывается соответствующими моделями, а отвечает модели ДКР. Монотонное убывание сил отрыва и критических сил трения между последовательными циклами сканирования авторы связывают с возможными изменениями межфазной границы, структурными и химическими эффектами.

Следует обратить внимание на одну важную деталь, касающуюся эксперимента [72], а именно, очень малое расчетное значение напряжения сдвига (0,238 ГПа). И это несмотря на то, что соответствующий контакт является наиболее жестким из обсуждаемых.

Если соотношения между макро- и микроскопическими значениями физических величин остаются примерно одинаковыми, то в данном случае следует ожидать, что соответствующее значение τ должно быть больше, как минимум, на порядок. В этом отношении результаты работы [35] представляются более согласованными: измеренное значение τ и макроскопическое соотношение $G \approx 29\tau$ дают оценку для модуля сдвига, хорошо согласующуюся с макроскопическим значением.

Возможной причиной, приводящей к занижению напряжения сдвига, может быть неправомочность экстраполяции зависимости ДМТ в область нулевых сил трения (см. рис. 10). Однако в обсуждаемом эксперименте при критической силе отрыва ($-7,3$ нН) сила трения не определялась, а ее минимальная величина

была измерена лишь при нормальной силе -2 нН. Следовательно, возможно, что несмотря на успешное описание хода зависимости $F(P)$ в диапазоне нагрузок $-2 \leq P \leq 12$ нН, которое обеспечивает приближение ДМТ, минимальная сила трения, в отличие от предсказаний теории, на самом деле не обращается в нуль. Для надежной проверки модели в данном случае необходимо измерить зависимость $F(P)$ при $P < -2$ нН, используя более мягкие кантилеверы.

Другой дискуссионный момент связан с интерпретацией результатов [43]. Несмотря на то, что приближение ДКР обеспечивает хорошее согласие с ходом экспериментальных зависимостей $F(P)$, величина параметра μ представляется слишком малой для того, чтобы эта модель могла считаться адекватной условиям эксперимента. В связи с этим возникают сомнения в корректности использования формул (3.2), (3.3) и, как следствие этого, в справедливости полученного соотношения $\tau \propto \gamma^{0.44}$ (см. раздел 3.2).

Результаты работы [35] также выявляют интересную деталь: из данных таблицы следует, что работа адгезии уменьшается с увеличением радиуса зонда, в то время как напряжение сдвига, напротив, увеличивается. Следовательно, мы имеем дело с обратно пропорциональной зависимостью τ от γ . Ни одна из существующих теоретических моделей не может объяснить этот результат.

Проведенное обсуждение показывает, что даже в простейшем случае "сухих" упругих нанотрибоконтактов классические модели адгезионного трения встречаются с определенными противоречиями, которые могут быть обусловлены экспериментальными погрешностями и (или) влиянием атомарной структуры поверхностей и других эффектов, не учитываемых контактной теорией.

Зависимости $F(P)$ линейного вида, совсем не типичные для приближений контактной механики, наблюдались в экспериментах на щелочно-галогидных кристаллах [71], на GeS (Schwarz et al. [88]), на пленках ЛБ, золота, политетрафлуороэтилена (ПТФЭ) — полимерного смазочного материала, и на многослойных структурах из ПТФЭ и нитрида кремния (Xin-Chun Lu, [88]). В случае кристаллов КСl и КВг эти зависимости показаны на рис. 7. Их теоретическое объяснение пока отсутствует.

4.2. Простые модели сил трения, эффект прилипания–скольжения и моделирование изображений поверхности в контактной моде АСМ

Механическая модель латерального движения зонда по поверхности основывается на ранней работе Томлинсона [61] и приближении независимого осциллятора. Схема, иллюстрирующая ее, показана на рис. 12, заимствованном из работы Цворнера и др. [56]. Зонд упруго прикрепляется к телу массы M , связанному с кантилевером пружиной с жесткостью c_x , и взаимодействует с образцом через периодический потенциал $U(x)$, где x — латеральная координата зонда. Движение кантилевера осуществляется с постоянной скоростью V_M . Диссипация энергии в единицу времени, независимо от микроскопических механизмов, определяется коэффициентом затухания и пропорциональна скорости, а сила трения от скорости не зависит.

Очевидно, модель точечного зонда дает чрезмерно упрощенное описание контакта, который в действительности образован несколькими сотнями или тысячами

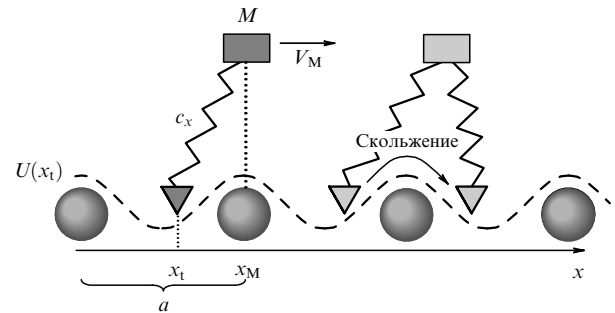


Рис. 12. Слева: простая модель скольжения зонда по атомно-гладкой поверхности; x_t — латеральная координата зонда, упруго связанного с телом массы M пружиной с жесткостью c_x . Взаимодействие с поверхностью осуществляется через потенциал $U(x_t)$, имеющий период a . При $x_t = x_M$ пружина находится в ненапряженном состоянии. При скольжении тело M движется со скоростью V_M в направлении x . Справа: схема движения зонда в потенциале поверхности. Если условие (4.8) выполняется, движение зонда имеет характер прилипания–скольжения, и зонд "прыгает" из одной точки (с минимумом потенциальной энергии) в другую. (Воспроизводится с разрешения Г. Холшера [56], авторское право Springer-Verlag, 1998.)

атомов. В более сложных моделях трения область контактной зоны рассматривается как совокупность конечного числа связанных (не связанных) осцилляторов. Несмотря на простоту, модели этого типа достаточно успешно объясняют наблюдаемое скачкообразное движение зонда и позволяют моделировать изображения АСМ в режиме контактной латеральной моды [106].

Используя синусоидальное приближение для периодической силы зонд–поверхность, уравнение движения зонда в одномерном случае можно записать в виде [56]

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = c(x_M - x) - U_0 \frac{2\pi}{a} \sin\left(\frac{2\pi}{a} x\right) - \gamma \frac{dx}{dt}, \quad (4.7)$$

где m — эффективная масса осциллятора, $x_M = V_M t$ — равновесное положение недеформированной пружины в момент времени t , a — период решетки, γ — постоянная затухания. Решая уравнение (4.7) относительно $x(t)$, величину латеральной силы, действующей на зонд, можно найти из уравнения $F = c(x_M - x)$. Диссипативная сила трения определяется путем усреднения по времени величины латеральной силы $F_d = \langle F \rangle$. Если $V_M = 0$ и зонд находится в положении устойчивого равновесия, то критическим условием начала скачкообразного движения является малость коэффициента жесткости кантилевера по сравнению с латеральной жесткостью контакта:

$$c < -\frac{d^2 U}{dx^2} = \frac{4\pi^2 U_0}{a^2}. \quad (4.8)$$

В этой модели трение появляется только в результате движения и не зависит от скорости. Для больших скоростей доминирует "вязкое" затухание, и сила трения пропорциональна скорости скольжения, $F_d \approx \gamma V_M$.

В случае двумерного движения зонда уравнение (4.7) обобщается путем введения двух эффективных масс, коэффициентов жесткости и постоянных затухания, соответствующих направлениям x, y [57].

Для высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), являющегося тестовым материалом АСМ,

потенциал взаимодействия зонда с поверхностью аппроксимируется модельным выражением

$$U_{\text{НОРГ}}(x, y) = -U_0 \left[2 \cos \left(\frac{2\pi}{a} x \right) \cos \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}} y \right) + \cos \left(\frac{4\pi}{a\sqrt{3}} y \right) \right], \quad (4.9)$$

где $a = 0,246$ нм, $U_0 = 0,5$ эВ. На рисунке 13 показаны экспериментальные и полученные в результате моделирования распределения латеральных сил, действующих на зонд АСМ на поверхности ВОПГ [57]. Структура рассчитанных силовых распределений объясняется типичным характером движения зонда в режиме ПС (рис. 14). Этот рисунок показывает, что зонд движется скачкообразно и дольше всего задерживается в точках минимума потенциала, соответствующих центрам шестиугольников решетки графита, "перепрыгивая" через максимумы, отвечающие позициям атомов углерода. Рисунок 14а объясняет также некоторое смещение точек "прилипания" зонда к поверхности относительно точек минимума потенциала. Физически это связано с тем, что после очередного микроскольжения зонд не может сразу остановиться и по инерции "проскакивает" положение равновесия.

Эффективные массы и жесткости пружин в цитируемых работах удовлетворяют условию критического демпфирования: $\gamma = 2\sqrt{cm}$. Без этого предположения регулярность эффекта ПС с периодом решетки нарушается, и наблюдается нерегулярное скольжение с кратными "прыжками".

Из расчетов следует, что диссипативные силы трения не зависят от скорости скольжения при $V < 10^{-2}$ см s^{-1} .

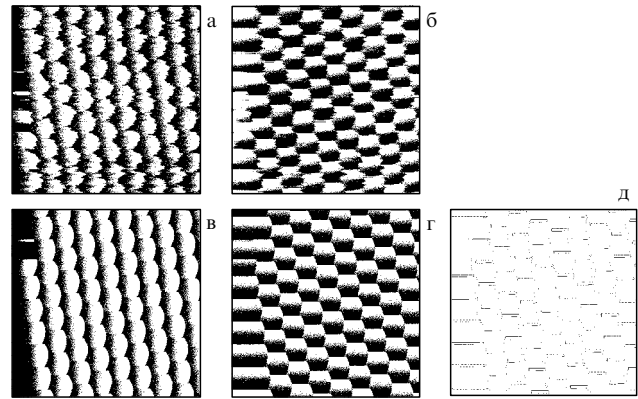


Рис. 13. Сравнение экспериментальных и полученных при моделировании силовых распределений (область сканирования $2 \text{ нм} \times 2 \text{ нм}$); (а) и (б) соответствуют экспериментальным данным, полученным с АФМ на поверхности свежего скола ВОПГ. Экспериментальные латеральные распределения сил в направлении сканирования F_x (а) и в перпендикулярном ему F_y (б) соответствуют работе [63]. Теоретические силовые распределения, соответствующие модели, описанной в тексте, приведены для F_x (в) и F_y (г). Сравнение рисунков показывает, что моделирование воспроизводит даже нерегулярности структуры в момент начала скольжения (в левой части изображений). Расстояние между отдельными максимумами ($0,246$ нм) совпадает как на экспериментальных, так и на теоретических изображениях. Направление сканирования составляет угол 7° по отношению к оси $[1\bar{2}10]$ плоскости (0001) графита. (д) Максимумы теоретических силовых распределений показаны точками для проекции F_x и сплошными линиями для проекции F_y . Виден сдвиг между ними. Аналогичный фазовый сдвиг между латеральной силой в направлении сканирования и в перпендикулярном направлении впервые наблюдался Руаном и Бхушаном. (Воспроизводится с разрешения Г. Холшера [57], авторское право Американского физического общества, 1998.)

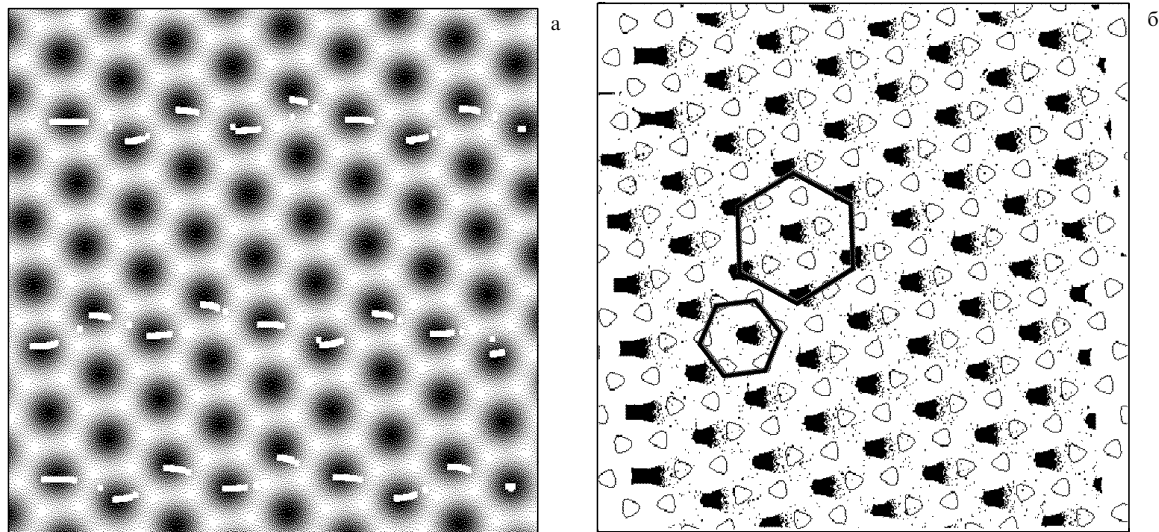


Рис. 14. Двумерное распределение потенциала поверхности графита $U(x_1, y_1)$ (область сканирования $2 \text{ нм} \times 2 \text{ нм}$) и типичная рассчитанная траектория скольжения зонда по поверхности. Отрезки штриховой линии отделены друг от друга временным интервалом $\Delta t = 0,1$ мс, скорость сканирования равна $V_M = 40$ нм s^{-1} . Рисунок подтверждает двумерный характер прилипания-скольжения: зонд движется дискретным образом и большую часть времени остается в позициях минимумов поверхностного потенциала (темные зоны) (а). Светлыми треугольниками показаны позиции А и В атомов углерода, имеющих и не имеющих соседей на следующей атомной плоскости структуры графита, позиции А и В образуют типичные для структуры графита шестиугольники с длиной стороны $0,142$ нм. Темные участки характеризуют время пребывания зонда в соответствующих точках поверхности (временное разрешение отвечает сетке 512×512 точек). Как видно из рисунка, большую часть времени зонд "застревает" в центрах шестиугольников. Следовательно, движение иглы АСМ зондирует точки минимума потенциала поверхности. В результате измерений латерального силового контраста визуализируется ромбическая структура с периодом $0,246$ нм, соответствующая не "атомному" контрасту, а контрасту точек минимума потенциала (б). (Воспроизводится с разрешения Г. Холшера [57], авторское право Американского физического общества, 1998.)

При больших скоростях начинает превалировать вязкое трение. Это согласуется с экспериментальными измерениями сил трения на алмазе, графите и на пленках аморфного углерода [56]. Правда, экспериментальный интервал исследованных скоростей составлял $2 \times 10^{-4} < V < 2,5 \times 10^{-3}$ см s^{-1} . Безусловно, подобные измерения целесообразно провести в более широких пределах.

Джонсон и Вудхаус в недавней работе [65] обобщили рассмотренную модель, введя дополнительно жесткость контакта k_c , поскольку предположение о критическом демпфировании упругого кантилевера представляется нереалистичским. Рассмотренная в этой работе эквивалентная одномерная динамическая система показана на рис. 15а, а уравнение динамики принимает вид [65]

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} = T_0 \sin\left(\frac{2\pi}{a} s\right) - k_l x, \quad (4.10)$$

где $s = V_M t - x - z$ — тангенциальное микроскольжение образца по отношению к зонду. В соответствии с рис. 15б величина микроскольжения равна

$$s = V_M t - x - \frac{1}{k_c} T_0 \sin\left(\frac{2\pi}{a} s\right). \quad (4.11)$$

В квазистатическом случае (при $dx/dt = d^2x/dt^2 = 0$) x выражается из (4.10), а уравнение (4.11) принимает вид

$$\begin{aligned} s &= V_M t - \left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k_l}\right) T_0 \sin\left(\frac{2\pi}{a} s\right) = \\ &= V_M t - \frac{1}{k_c} T_0 \sin\left(\frac{2\pi}{a} s\right). \end{aligned} \quad (4.12)$$

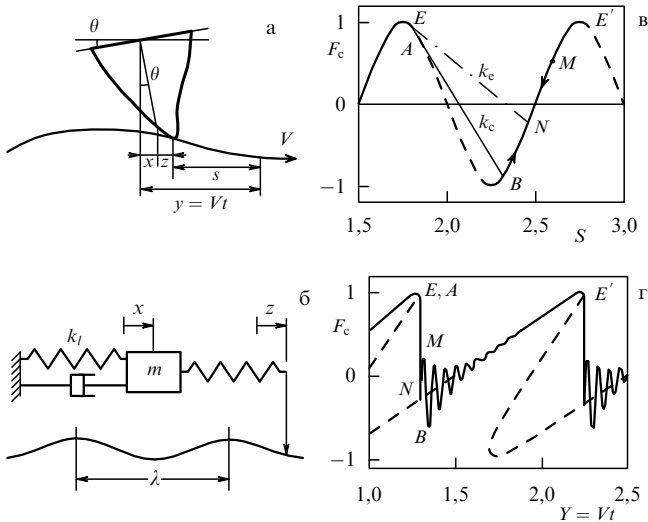


Рис. 15. Латеральная мода АСМ. Горсионное отклонение кантилевера на угол θ вызывает латеральное смещение x ; z — контактное смещение; s — величина скольжения (а). Эквивалентная динамическая система: k_l и m представляют жесткость и эквивалентную массу кантилевера, k_c — контактная жесткость (б). Синусоидальное изменение силы трения F_c . Контактная пружина теряет устойчивость в точке E , а затем совершает переходное осциллирующее движение относительно равновесного положения. Начало этого движения соответствует точке N с максимальным отклонением до точки M (в). Зависимость латеральной силы от перемещения зонда Y , отражающая пилообразный характер прилипания-скольжения (г). (Воспроизводится с разрешения К. Джонсона [65], авторское право J. C. Baltzer AG, 1998.)

После введения безразмерных переменных

$$S = \frac{s}{a}, \quad X = \frac{x}{a}, \quad Y = V_M \frac{t}{a}, \quad Z = \frac{z}{a},$$

$$K_c = \frac{ak_c}{T_0}, \quad K_l = \frac{ak_l}{T_0}, \quad q = \omega_l t, \quad \delta = \frac{\gamma \omega_l}{2k_l} \left(\omega_l = \sqrt{\frac{k_l}{m}} \right)$$

уравнения (4.10), (4.11) приводятся к нормализованному виду

$$F_c(S) = \sin(2\pi S) = K_l \left(\frac{d^2 X}{dq^2} + 2\delta \frac{dX}{dq} + X \right), \quad (4.13)$$

$$S = Y - X - \frac{1}{K_c} \sin(2\pi S). \quad (4.14)$$

Рисунок 15в схематически показывает результирующее изменение латеральной силы $F_c(S) = \sin(2\pi S)$, получаемое при численном решении уравнений (4.13), (4.14), а рис. 15г — зависимость от перемещения зонда.

Сегмент OE характеризует устойчивое квазистатическое положение зонда. В точке E появляется неустойчивость, и кантилевер начинает двигаться в соответствии с уравнением (4.13). При $F_c(S) = -K_c$ контактная пружина теряет устойчивость, и зонд "перепрыгивает" в точку B . Вследствие малой массы этой пружины соответствующее время релаксации имеет порядок 10^{-12} с, что намного меньше периода собственных колебаний кантилевера. Поэтому упругая энергия быстро диссипирует в тепло через фоновые и электронные возбуждения. Кроме того, $X_B = X_A$, $dX_A/dt = dX_B/dt \approx 0$, а деформация контактной пружины равна $F_c(S)/K_c$. Если отклонение осциллятора в точке M позволяет ему достигнуть точки неустойчивости E' , отвечающей следующему циклу микроскольжения, то перед остановкой зонд проскакивает два и более периода. Многократные прыжки отсутствуют, если $S_M < S_{E_1}$. Это приводит к необходимости выполнения условий $K_c > 2\pi$, $K_l > 1,9$. В любом случае прыжки также отсутствуют при условии $K_l > 0,75K_c$ [65].

Диссипативная сила трения может быть вычислена на стабильном сегменте кривой сила-перемещение. Используя безразмерный аналог уравнения (4.12), получим

$$\begin{aligned} \langle F_t \rangle &= \int_{S_N}^{S_E} \sin(2\pi S) \left[1 + \frac{2\pi}{K_c} \cos(2\pi S) \right] dS = \\ &= -\frac{1}{2\pi} [\cos(2\pi S_E) - \cos(2\pi S_N)] - \\ &= -\frac{1}{4K_c} [\cos(4\pi S_E) - \cos(4\pi S_N)]. \end{aligned} \quad (4.15)$$

В соответствии с (4.15) безразмерная диссипативная сила трения убывает от 1 при $K_c \rightarrow 0$ до 0 при $K_c > 2\pi$, когда весь цикл движения является стабильным. Такой же вывод следует из анализа зависимости силы трения от K_c и K_l (см. рис. 5а, б в [65]).

Таким образом, сила трения уменьшается с увеличением жесткостей контакта и кантилевера. Этот результат, однако, противоречит экспериментально установленному соотношению $F_t \propto k_c^2$ для контакта зонда из нитрида кремния со слюдой, полученному в [47] (см. раздел 4.1). Другие эксперименты также показывают,

что сила трения растет с возрастанием контактной жесткости. Как отмечают авторы [65], возможно, что латеральная сила имеет постоянную компоненту вдобавок к синусоидальной флуктуирующей компоненте. Так или иначе, этот аспект проблемы в настоящее время остается неясным.

Керссемакерс и де Хоссон в ряде работ [48] предложили феноменологическую (геометрическую) теорию эффекта ПС, введя так называемую критическую амплитуду смещения ("параметр прилипания") вида $\varepsilon_0 = F_{\max}/k_c(x)$, где $k_c(x)$ — анизотропная латеральная жесткость кантилевера, F_{\max} — максимальная сила упругости в момент начала скольжения, имеющего период λ . При движении зонда на гексагональных слоистых структурах типа NbSe₂ область латеральных скольжений ограничена окружностью радиуса ε_0 и может быть разделена на шесть зон, характеризующих направления вероятных микроскольжений, соответствующих наиболее сильной релаксации. В итоге траектория зонда состоит из серии деформационно-релаксационных перемещений, происходящих внутри окружности ε_0 . Опираясь на эту модель, авторы связали наблюдаемое скачкообразное движение зонда с анизотропией контакта, а также выразили ε_0 через производные поверхностного потенциала:

$$\varepsilon_0 = \frac{U'(\varepsilon_0)}{U''(\varepsilon_0)}.$$

Используя латеральный модуляционный режим и данное соотношение, можно изучать нелинейные характеристики трибоконтакта, зависящие от формы межфазного потенциального рельефа. В последней из работ [48] наблюдались также "неполные" микроскольжения, доказывающие существование более низкого порога возникновения эффекта ПС.

4.3. Применение метода молекулярной динамики

Некоторые результаты, связанные с применениями метода МД, уже рассматривались в разделе 3. Ниже мы хотим, во-первых, более детально проанализировать эволюцию атомной структуры контактной зоны зонд–поверхность, которую удается визуализировать в численных экспериментах, а во-вторых, — коснуться механизмов диссипации энергии, сопутствующих процессу скольжения зонда по поверхности, сопровождающемуся вариациями нормальной и латеральной сил.

В типичных модельных экспериментах [69, 82–84, 94], дающих представление об атомарной структуре наноконтактов, рассматривается нормальное к поверхности движение зонда (приближение и удаление) и латеральное скольжение при постоянном уровне нормальной силы (или высоты). Верхние слои атомов зонда предполагаются жесткими и перемещаются в нормальном или латеральном направлении с фиксированным шагом порядка 0,005 нм. Образец моделируется набором конечного числа параллельных атомных плоскостей (обычно 10–20), ограниченных в латеральной плоскости жесткими стенками, нижние плоскости тоже считаются жесткими. В случае "острых" зондов общее число их атомов составляет 10–100, а в случае "тупых" — около 1000. Число атомов поверхности от 100 до 10000. Рассматриваются также одномерные модели. После каждого шага нагружения контакта по нормали или после латерального скольжения проводится динамиче-

ская релаксация координат и скоростей атомов образца и зонда в течение некоторого временного интервала, по истечении которого система может считаться равновесной, а ее температура приводится к фиксированному значению (обычно близкому к нулю) путем умножения всех скоростей на корректирующий множитель.

На рисунке 16а, б, в показаны различные стадии нагружения (а, б) и разгрузки (в), полученные при моделировании для контакта острого никелевого зонда, состоящего из 10 плоскостей с ориентацией (111), заканчивающегося единственным атомом у аперкса, и поверхностью (110) меди [69]. Показаны проекции положений атомов зонда и поверхности в разные моменты при виде сбоку (а, в) и сверху (б). На рисунке 16г, д изображены соответствующие нагружению (г) и разгрузке (д) зависимости нормальных сил от перемещений d и u зонда.

Движение зонда при нагрузке контакта начинается, когда расстояние аперкса от поверхности равно 0,4 нм. Момент начала первого резкого убывания нормальной силы (точка J_1 на рис. 16г) соответствует попаданию атома Ni, находящегося в аперксе зонда, в центр квадрата, образованного атомами Cu (панель 1 на рис. 16б). При $d = 4,3$ нм уже 4 атома зонда (атом аперкса и три вышележащих) попадают в аналогичные положения, образуя соизмеримую с поверхностью структуру (панель 2 на рис. 16б). Сила притяжения зонда к поверхности $F_N(d)$ при изменении d в интервале $0,43 \leq d \leq 0,57$ нм уменьшается квазилинейным образом. При $d \approx 0,58$ нм атомные слои, прилегающие к зоне контакта, разупорядочиваются, в результате чего один слой атомов зонда "исчезает", погружаясь в глубь поверхности, и это сопровождается резким убыванием нормальной силы (точка J_2). Процесс обмена атомами между зондом и поверхностью сопровождает каждую фазу возрастания $F_N(d)$, однако не все резкие скачки нормальной силы связаны с погружением атомов зонда. По мере возрастания d контактная зона постепенно увеличивается в размерах, включая 1, 4, 8, 13, 15, 18, 23, ... атомов. В целом при $0 < d < 1$ нм сила $F_N(d)$ соответствует притяжению, обнаруживая множество мелких вариаций, связанных с "прыжками" контактирующих атомов, поскольку атомы зонда, имеющие относительно малое координационное число, стремятся уменьшить энергию, образуя соизмеримую структуру с атомами поверхности. При $d > 1$ нм взаимодействие зонда с образцом в целом приобретает отталкивательный характер, а зона контакта начинает деформироваться (панели 5, 6 на рис. 16б).

Эволюция контактной зоны при разгрузке контакта, когда зонд движется вверх, показана на рис. 16в. Начало возвратного движения отвечает глубине индентирования $d = 1,01$ нм. Изменение нормальной силы с перемещением u показано на рис. 16д. Зависимость $F_N(u)$ также демонстрирует наличие скачкообразных вариаций (см. точки U_1, U_2, \dots), однако они не столь регулярны, как при нагрузочном движении. Образование новых атомных слоев в зоне контакта сопровождается резким убыванием $F_N(u)$ в точках U_1, U_2, \dots , причем перед образованием слоев структура контактной перемычки разупорядочивается.

Как отмечалось многими авторами, "вытягивание" и формирование новых атомных слоев в перемычке сопровождается фазовыми переходами типа беспорядок–порядок, затрагивающими области наноскопического масштаба. В рассматриваемом случае в поперечном

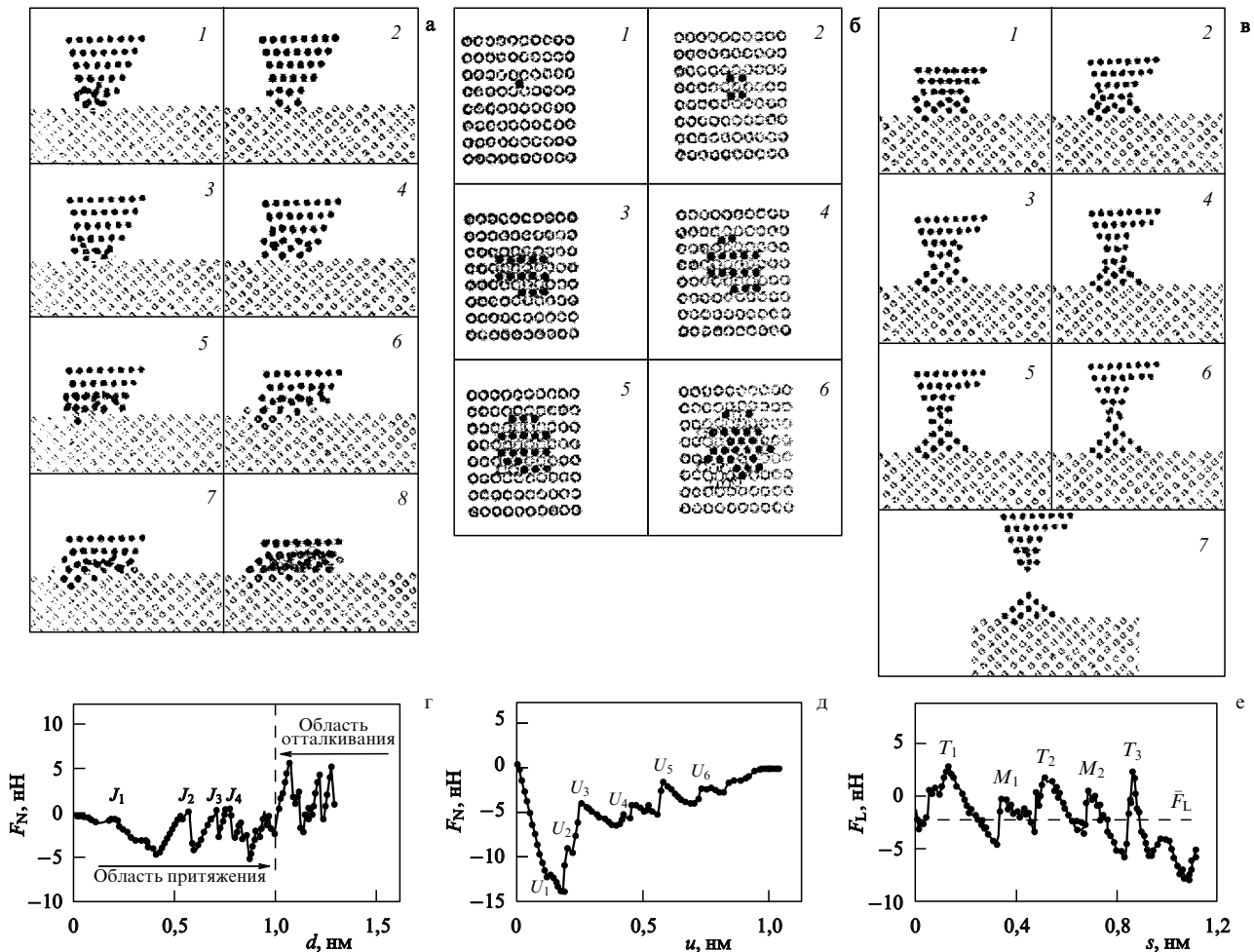


Рис. 16. Атомная структура и силы в трибоконтакте "острого" никелевого зонда с ориентацией плоскостей (111) с поверхностью Cu(110). Показаны структуры контакта при индентировании (нагружении), вид сбоку (а) и сверху (б), а также при разгрузке, вид сбоку (в). Панели на рисунках (а – в) соответствуют разным фазам нагружения (разгрузки); при нагрузке панелям 1–8 отвечают смещения $d = 0,71, 0,72, 0,8, 0,87, 1,11, 1,15, 1,22, 1,29$ нм, а при разгрузке начало соответствует значению $d = 1,01$ нм, а панелям 1–7 отвечают смещения $u = 0,07, 0,21, 0,42, 0,56, 0,63, 0,77$ и $1,05$ нм. Показано также изменение нормальных (г, д) и латеральных (е) сил на контакте в зависимости от расстояния. Атомы никеля изображены темными, а атомы меди — светлыми кружками. (По работе [69].)

сечении такая область насчитывает всего несколько атомов. При малых u сила $F_N(u)$ убывает с большим (по модулю) градиентом, так как первое структурное изменение (точка U_1) требует значительной силы. Однако данная точка является промежуточной, и лишь после перехода U_2 возникающий атомный слой удастся идентифицировать. В промежутках между образованием новых слоев $F_N(u)$ квазилинейно растет, что отвечает квазиупругой деформации контактной перемычки. После перехода U_5 перемычка насчитывает восемь атомных слоев над поверхностью. Разрыв одноатомного контакта (при $u > 1$ нм) соответствует величине силы разгрузки около 1,5 нН. При "вытягивании" контактной перемычки структура зоны, прилегающей к поверхности, соизмерима со структурой Cu(110), а структура верхних слоев зонда по мере его движения вверх становится гексагональной — соизмеримой с Ni(111).

Вариация латеральной силы $F_L(s)$ при перемещении s зонда показана на рис. 16е. Сила нормальной нагрузки в этом случае имела постоянную величину 2,64 нН и равномерно распределялась между атомами верхних атомных слоев зонда. Резкие обрывы $F_L(s)$ соответствуют эффекту ПС со двоянным периодом около 0,35 нм, близким к периодам решетки никеля (0,352 нм)

и меди (0,361 нм). Точки структурных изменений, обозначенные как T_i, M_i ($i = 1, 2, \dots$), следуют друг за другом в течение каждого периода скольжения, причем работа по преодолению $F_L(s)$ растет от одного периода к другому. Это, по-видимому, связано с увеличением размеров контактной перемычки, поскольку, как показывают результаты моделирования, после каждой фазы скольжения нижний атомный слой зонда "стирается".

Среднее значение силы трения в этом численном эксперименте составляло 2,06 нН. Процесс движения зонда сопровождается переходами от несоизмеримой к соизмеримой с образцом структуре контактирующих слоев. Эти структурные превращения происходят в течение коротких временных интервалов. Скольжение обычно начинается на границе между слоями Ni(111) и Ni(110), где последний слой соизмерим со структурой Cu(110). Как отмечалось в разделе 3.6, в металлических наноконтактах экспериментально наблюдаются синхронные с изменением нормальной и латеральной сил вариации контактной проводимости, поэтому измерение последней может дать ценную информацию об атомарной структуре контактов.

Авторы [69] провели также моделирование наноиндентирования и скользящего трения для модели тупого

никелевого зонда полусферической формы, включавшего 1580 атомов, что примерно соответствует радиусу кривизны 4 нм, и поверхности меди из 10 плоскостей с ориентацией (001), состоящих из 200 атомов (что ближе к условиям реальных экспериментов с АСМ). Ориентация (001) атомных слоев Ni псевдоморфна структуре (001)Cu. При латеральном скольжении зонда к нему прикладывалась нормальная нагрузочная сила величиной 9,1 и 12,9 нН. В результате моделирования средняя латеральная сила, приложенная к зонду на нескольких циклах скольжения–прилипания (рис. 17), оказалась близкой к 14 нН (при нагрузке 9,1 нН).

Если сопоставить эти данные (с учетом величины силы отрыва -25 нН) с контактной моделью ДКР, которая применима к данному случаю, то можно получить приемлемое согласие с ней при $\gamma = 1,3$ Дж м $^{-2}$ и $\tau = 3,7$ ГПа. Таким образом, получаемая величина работы адгезии примерно вдвое меньше макроскопического значения для контакта твердого никеля с медью (около $2,8$ Дж м $^{-2}$), однако напряжение сдвига представляется завышенным, поскольку в этом случае модуль сдвига равен 17 ГПа и, соответственно, $G/\tau = 8,5$ вместо 29 (характерного значения в макроусловиях).

Структура контактной зоны и изменение латеральной силы, действующей на полусферический зонд Ni, пока-

заны на рис. 17. Панели 1, 2 соответствуют нормальной силе 9,1 нН, а панели 3, 4 — силе 12,9 нН. В начальной фазе скольжения (при нагрузке 9,1 нН) в контакте с поверхностью меди находится нижний слой атомов зонда, насчитывающий 24 атома. Соответствующая поверхность контакта относительно велика и имеет плоскую форму, поэтому характер скольжения отличается от рассмотренного для случая острого зонда. Эффект ПС теперь имеет периодичность примерно $0,15$ нм, а структурные изменения типа T_i , M_i , наблюдавшиеся в случае острого зонда, не разрешаются.

При нагрузке 9,1 нН (панель 1) поверхность Ni "прилипает" к поверхности Cu, а "жесткие" верхние слои зонда смещены относительно нижних. Ниже поверхности раздела видны линейные дислокации. Панель 2 соответствует окончанию фазы скольжения. Структура атомных слоев разупорядочивается, некоторые атомы никеля и меди обмениваются местами, а в целом полусфера, соответствующая зонду, смещается в направлении [110]. По завершении фазы скольжения структура атомных слоев восстанавливается после перемещения атомов Ni в новые равновесные положения. Панели 3, 4 показывают аналогичные структуры контакта (в фазе прилипания и после скольжения) при нормальной нагрузке 12,9 нН. В этом случае структуры контакта разупорядочиваются сильнее, а эффект ПС не является столь регулярным [69].

Из рисунка 17 также видно, что отношение статической силы трения F_L^S к средней латеральной силе $\langle F_L \rangle$ примерно равно 2. В эксперименте с АСМ (см. рис. 3) это отношение ближе к 1,5.

В работах [82] авторы, выполняя моделирование, определили силы "внутреннего" и "внешнего" трения таким образом, что первая из них связана с приращением полной энергии модельной трибосистемы, отнесенной к длине элементарного микроскольжения (на последовательных шагах моделирования), а вторая рассматривается как приращение остаточной (после проведения динамической релаксации) латеральной силы, действующей на зонд после очередного шага. Такое определение сил трения, как представляется автору, не вполне адекватно учитывает их диссипативный характер, поскольку соответствующие вклады содержат значительную долю консервативных сил. Без учета кинетической энергии атомов (при данном определении) мы должны получать близкие к нулю силы трения, если микроскольжение происходит (как это наблюдается в экспериментах с АСМ) на период решетки поверхностной структуры. Это вытекает из идентичности атомных конфигураций, если не учитывать необратимых эффектов атомного перемешивания. Фактически авторы [82] считают, что кинетическая энергия зонда термализуется в зоне контакта, включающей ограниченное число атомов зонда и поверхности. В этом случае имеет место непрерывный локальный нагрев системы, в то время как в действительности тепловая энергия должна уходить в объемы контактирующих тел. Авторы [69], со своей стороны, не учитывают потерь, связанных с нагревом трибоконтакта, а интегрирование латеральной силы по периоду скольжения может приводить к нескомпенсированному вкладу консервативных сил, не имеющих отношения к диссипативному трению.

Если подвести итог последних трех разделов, то можно констатировать, что численные МД-эксперименты позволяют создать реалистическую физическую

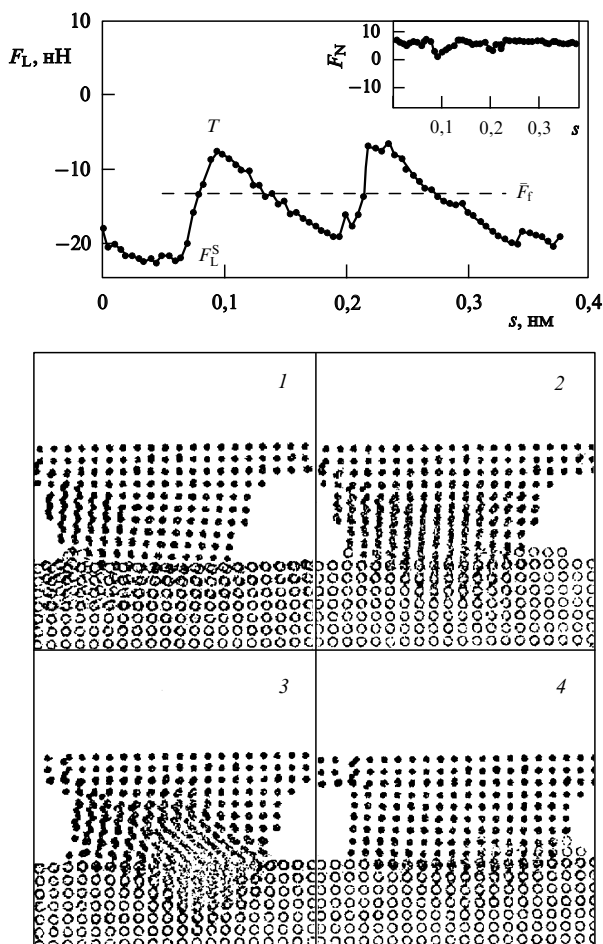


Рис. 17. Атомная структура и силы в трибоконтакте полусферического никелевого зонда (1580 атомов, ориентация слоев (001)) с поверхностью Cu (001). Темные кружки — атомы Ni, светлые — атомы Cu. (По работе [69].)

картину эволюции атомной структуры в зоне контакта зонд–поверхность при нагрузке, разгрузке и латеральном перемещении зонда, однако проблема практического расчета и прогнозирования сил трения для условий экспериментов с АСМ остается открытой. Используя приближения контактной механики, можно (по крайней мере для упругих контактов) рассчитать силы адгезионного трения, но не удастся правильно отразить роль атомарной структуры, к тому же эмпирические параметры теории при переходе к атомным масштабам могут сильно изменяться. Что касается простых моделей, рассмотренных в разделе 4.2, то они дают удобный метод для моделирования изображений поверхности, наблюдаемых в АСМ, но также не позволяют получить детальное количественное описание сил трения.

4.4. Теория адгезионного трения

Основные идеи этой теории были рассмотрены в [75]. Соответствующий механизм иллюстрируется на рис. 18. В начальный момент зонд находится в положении, отвечающем минимуму энергии трибосистемы. Отдельные линии, соединяющие атомы зонда и поверхности (рис. 18а), соответствуют установившимся адгезионным связям. Если латеральная сила, приложенная к зонду, превышает критическое значение силы трения покоя, то происходит резкое микроскольжение, носящее катастрофический характер, и зонд перемещается на расстояние Δx в латеральном направлении. Поскольку это перемещение занимает очень короткий промежуток времени

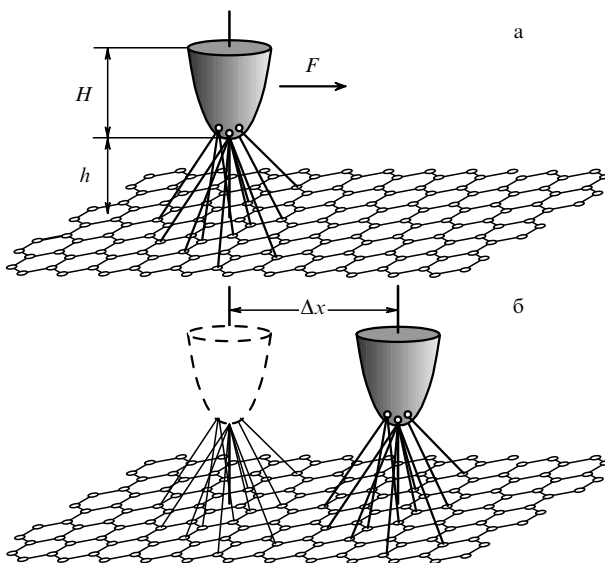


Рис. 18. Схема, иллюстрирующая механизм диссипации энергии при адгезионном трении. (а) Зонд находится в позиции, соответствующей минимуму энергии системы зонд–поверхность. Жирными линиями показаны отдельные адгезионные связи между атомами зонда и поверхности. Зона контакта показана в упрощенном виде без учета деформации. Атомы поверхности, образующие адгезионные связи, находятся в неравновесном положении по отношению к атомам, локализованным достаточно далеко от зоны контакта. (б) Новое равновесное положение зонда после внезапного микроскольжения на величину периода поверхностной структуры. "Старые" адгезионные связи не успели релаксировать, они показаны тонкими оборванными линиями, а вновь возникшие — жирными линиями. Атомы на связях обоих типов приходят в колебательное движение, и излишек их энергии переходит в тепло через фононную подсистему. Сила трения равна отношению суммарной энергии разрыва связей к величине перемещения зонда.

(вероятно, около 10^{-12} с), адгезионные связи не успевают релаксировать, поэтому, с одной стороны, происходит резкий обрыв старых связей, а с другой — лавинообразное появление новых, отвечающих конечному положению зонда (рис. 18б). В результате атомы поверхности и зонда приходят в колебательное движение, энергия которого, в конечном итоге, переходит в тепло. Эта аргументация близка по духу идеям, высказывавшимся в работе Тейбора [28]. Основные положения теории можно конкретизировать следующим образом:

а) количество энергии, диссипирующей в тепло за одно микроскольжение, определяется суммой абсолютных изменений энергии отдельных адгезионных связей (ΔW_k соответствует k -й адгезионной паре):

$$\Delta W = \sum_k |\Delta W_k|; \quad (4.16)$$

б) элементарное микроскольжение имеет длину порядка периода решетки, $\Delta x = d$;

в) сила трения равна

$$F = \frac{\Delta W}{\Delta x}. \quad (4.17)$$

Первые расчеты в рамках этой схемы [75] были проведены для упрощенного случая, без учета деформации зоны контакта и релаксации атомной структуры. Рассматривались контакты кремний–кремний и W (зонд)–(100) α -Fe. Зависимость нормальной силы на контактах от высоты h имела степенной вид ($F \propto h^{-3.5}$), а от радиуса зонда — приблизительно линейный, что качественно согласуется с экспериментальными результатами [35]. Расчетные кривые трение–нагрузка аналогичны полученным в [35] для контактов Si–NbSe₂. В работах [66] эта модель обобщена с учетом деформации контактной зоны, заданной модельной функцией. Параметры этой функции определялись из условия минимума энергии трибосистемы, включающей взаимодействие зонд–образец и энергию деформации связей образца. Зонд предполагался жестким, сохраняющим атомную структуру исходного материала. На рисунке 19 приведены результаты расчета зависимостей сил трения от силы нагрузки и радиуса параболического зонда для системы алмаз–графит. Рисунок 19а построен с учетом деформации зоны контакта, а рис. 19б — без учета. Полученные зависимости целесообразно сравнить с результатами экспериментов [35, 43, 72], в которых приведены кривые сила трения–сила нагрузки для следующих контактов: Si (зонд)–NbSe₂ (радиусы кривизны зондов 12 и 48 нм); алмаз (зонд)–карбид вольфрама (радиус кривизны зонда 110 нм) и Pt (зонд)–слюда (радиус кривизны зонда 140 нм).

Сопоставляя приведенные в этих работах зависимости с рис. 19а, можно отметить такой же нерегулярный характер экспериментальных точек при малых нагрузочных силах, причем более заметно эти нерегулярности выражены при малом радиусе зонда, когда дискретность атомной структуры проявляется сильнее. Заметим, что в отсутствие учета деформации контактной зоны теоретические зависимости трение–нагрузка являются гладкими, напоминающими ход аналогичных кривых для моделей контактной механики (ср. рис. 19). Результаты расчета [66] при $R = 10$ нм и данные для Si–NbSe₂ [35] при $R = 12$ нм качественно близки, в количественном же отношении теоретические значения сил трения выше в

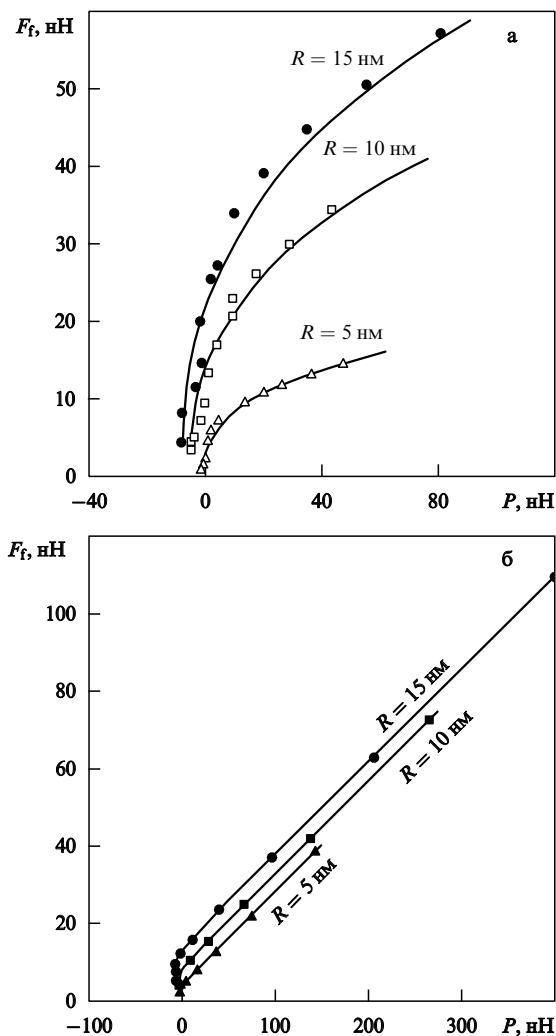


Рис. 19. Модельные теоретические зависимости силы адгезионного трения жесткого алмазного зонда на поверхности (0001) графита от нагрузочной силы и радиуса зонда: с учетом (а) и без учета (б) деформации контактной зоны. Сплошные кривые проведены для удобства анализа. (По работе [66].)

2–3 раза. Различие может быть обусловлено разным типом взаимодействующих атомов и, соответственно, силовых характеристик трибосистем, погрешностью формулы (4.17) и (или) экспериментальных данных.

Вывод о пропорциональности сил трения радиусу кривизны зонда подтверждается сравнением экспериментальных данных [35, 43] между собой, поскольку для контакта Pt–слюда ($R = 140$ нм) [43] силы трения на порядок выше, чем в случае контакта Si–NbSe₂ ($R = 12$ нм). В эксперименте [72], как уже отмечалось в разделе 4.1, получены anomalously низкие значения сил трения при большом радиусе зонда (110 нм), а также слишком низкая для такого жесткого контакта величина напряжения сдвига (238 МПа), рассчитанная в приближении ДМТ. Поскольку форма зонда не контролировалась, эти результаты можно объяснить, предположив, что в действительности зонд имел выступ значительно меньшего размера (при тех же значениях сил трения). Вероятно, радиус кривизны выступающей части был около 10 нм.

Как уже отмечалось в конце раздела 3.1, адгезионная модель дает качественную картину возникновения атом-

ной периодичности эффекта ПС. Детальные количественные расчеты латеральных сил, а также исследование энергетического порога возникновения скольжения еще предстоит сделать. В пользу роли геометрического фактора при возникновении эффекта ПС свидетельствует также успех феноменологического подхода, использованного в [48] (см. раздел 3.1). Периодичность нормальных сил и инверсия нормального силового контраста в зависимости от отношения a/d (a — радиус нанотрубки) получены в расчетах взаимодействия одиночных и многослойных нанотрубок с поверхностью [53].

Теория [75] приводит к новому (макроскопическому) соотношению между напряжением сдвига (модулем сдвига) и поверхностной энергией твердых тел (см. рис. 6). В случае плоского контакта двух тел с площадью A энергия адгезии равна $W = \gamma A$, где γ — работа адгезии, определяемая формулой (3.2). При внезапном микроскольжении на расстояние d такая же энергия уходит на разрыв и образование новых адгезионных связей, т.е. диссипирует в тепло. Поэтому сила трения равна

$$F = \frac{\gamma A}{d}. \quad (4.18)$$

С учетом (4.18) и формулы (2.5) для силы адгезионного трения получим

$$\tau = \frac{\gamma}{d}. \quad (4.19)$$

Для контакта однородных материалов, учитывая (3.2) и соотношение $\gamma_{12} = 0$, формула (4.19) принимает вид $\tau = 2\sigma/d$, где σ — удельная поверхностная энергия. Кроме того, в силу пропорциональности между макроскопическими модулем сдвига G и напряжением сдвига τ последнему результату можно придать эквивалентную форму $Gr \propto \sigma$, где $r = d/2$ — атомный радиус. Рисунок 6 действительно подтверждает вывод о наличии данной корреляции.

4.5. Динамические силы трения

При перемещении зонда со скоростью V над поверхностью образца энергия поступательного движения может рассеиваться вследствие динамических механизмов, дающих нулевой вклад в силу трения в статическом случае. К числу наиболее важных механизмов этого типа относится флуктуационно-электромагнитное взаимодействие, а также процессы возбуждения электронов и фононов [8, 9]. Мы будем различать флуктуационно-электромагнитные и электронные процессы, относя к последним эффекты, обусловленные короткодействующими возбуждениями электронной плазмы и образованием электрон-дырочных пар, в то время как флуктуационно-электромагнитное взаимодействие будет рассматриваться как дальнедействующий эффект, при котором зонд и поверхность разделены вакуумной прослойкой. Такая точка зрения отличается от трактовки, использованной в недавней работе Томассони и Уидома [107], которые рассматривали электронные процессы в более широком смысле, объединив их с флуктуационно-электромагнитными.

Безусловно, самосогласованная квантовая теория должна учитывать все возможные типы возбуждений единым образом, но в настоящее время ее разработка находится еще на предварительной стадии. В любом случае спецификация отдельных механизмов является весьма существенной для их более глубокого понимания.

Необходимо заметить, что типичные скорости сканирования в АСМ ($10^{-5} - 10^{-2}$ см s^{-1}) намного меньше скорости звука и фермиевской скорости электронов, поэтому процессы одночастичных возбуждений запрещены законами сохранения энергии – импульса в отсутствие затухания фононных и плазмонных мод. Например, генерация одиночных акустических фононов движущимся атомом (зондом) возможна при $V > V_s$ (где V_s — скорость звука). В этом случае фононы излучаются в черенковском конусе $\cos \theta = V_s/V$. При наличии конечного затухания частицы могут терять энергию на возбуждение квазичастиц при произвольно малых скоростях.

Как отмечалось в разделе 4.4, элементарные возбуждения всегда сопутствуют конечным стадиям диссипации энергии трибосистемы в процессах скольжения – прилипания, т.е. в режиме контактной моды АСМ, но в данном случае мы имеем в виду лишь пропорциональные скорости диссипативные (вязкие) силы взаимодействия зонда с поверхностью, которые можно квалифицировать как относительно слабые. Действительно, в случае контактного режима суммарная работа, производимая указанными силами (если воспользоваться их оценками на основании последующего анализа), не превышает величины $1 \text{ пН} \times 2 \times 10^{-10} \text{ м} = 2 \times 10^{-22} \text{ Дж}$, в то время как работа адгезионных сил трения оказывается больше на три-четыре порядка. Однако эта оценка основана на средней величине скорости зонда 1 м с^{-1} , а если микроскольжение происходит за время 10^{-12} с , то ее следует увеличить на два порядка, и тогда вязкая сила может быть сопоставима с силой статического трения. В любом случае динамическое трение должно играть заметную роль в экспериментах с кварцевым микробалансом, АПС и в модуляционном режиме АСМ.

Флуктуационно-электромагнитные силы трения. Несмотря на простоту основной идеи (движущийся флуктуирующий диполь индуцирует на поверхности электрические токи, джоулево затухание которых является конечным результатом трения), в расчетах соответствующих сил до сих пор нет ясности в отношении ряда основных факторов, таких как зависимость от скорости, расстояния до поверхности, температуры и т.д. (см., например, [9, 107–112] и ссылки в этих работах). По мнению автора, наиболее общий подход к решению данной задачи дает флуктуационно-электромагнитная теория Лифшица, поэтому воспользуемся результатами, полученными в рамках этой теории [108–110].

Предполагая, что нейтральный атом, имеющий скорость V , движется параллельно поверхности на расстоянии z от нее (z превышает типичные атомные размеры), для латеральной (фрикционной) силы, действующей на него (в линейном приближении по скорости), можно записать

$$F = -\frac{3\hbar V}{8\pi z^5} \int_0^\infty d\omega \left\{ 2 \left[\alpha''(\omega) \frac{d\Delta''(\omega)}{d\omega} - \Delta''(\omega) \frac{d\alpha''(\omega)}{d\omega} \right] + \omega \left[\alpha''(\omega) \frac{d^2\Delta''(\omega)}{d\omega^2} - \Delta''(\omega) \frac{d^2\alpha''(\omega)}{d\omega^2} \right] \right\} \coth \left(\frac{\omega\hbar}{2k_B T} \right), \quad (4.20)$$

где $\alpha(\omega)$ — атомная поляризуемость, $\Delta(\omega) = [\varepsilon(\omega) - 1]/[\varepsilon(\omega) + 1]$, $\varepsilon(\omega)$ — диэлектрическая функция среды,

k_B , \hbar и T — постоянные Больцмана, Планка и температура. Величины с двумя штрихами отвечают мнимым частям соответствующих функций. Для нормального к поверхности движения нейтральной частицы формула, аналогичная (4.20), пока отсутствует.

Из (4.20) следует, что при $T = 0$ сила трения не равна нулю, что является физическим следствием существования нулевых флуктуаций электромагнитного поля в веществе. При $T = 0$ (4.20) преобразуется к более простой форме, использованной в [75]

$$F = -\frac{3\hbar V}{4\pi z^5} \int_0^\infty d\omega \alpha''(\omega) \frac{d\Delta''(\omega)}{d\omega}. \quad (4.21)$$

Пусть наиболее сильная линия в спектре поглощения атома имеет частоту ω_0 . Тогда, полагая коэффициент затухания равным нулю, для мнимой части поляризуемости будем иметь

$$\alpha''(\omega) = \frac{pe^2 f_0}{2m\omega_0} \delta(\omega - \omega_0), \quad (4.22)$$

где e , m , f_0 — заряд и масса электрона, а также сила осциллятора перехода. Используя для диэлектрической проницаемости металла стандартное приближение модели Друде – Лоренца и подставляя (4.21) в (4.22), получим [110]

$$F = \frac{3\hbar e^2 f_0 \tau^2 V}{4mz^5} \frac{y^2(12x^4 - 4x^2y^2 + 4x^2 - y^4)}{x(4x^4 - 4x^2y^2 + 4x^2 + y^4)^2}, \quad (4.23)$$

где $x = \omega_0\tau$, $y = \omega_p\tau$, ω_p и τ — плазменная частота и время релаксации электронов металла. Анализ формулы (4.23) показывает, что знак силы F зависит от соотношения частоты поглощения атома и плазменной частоты. Сила является тормозящей при $\omega_p \geq \sqrt{2}\omega_0$. При типичных для металлов параметрах $\tau = 10^{-14} - 10^{-15} \text{ с}$, $\omega_p = 5 - 15 \text{ эВ}$ это условие выполняется, но для высокочастотных линий поглощения атома возможна и обратная ситуация, и латеральная сила может стать ускоряющей. Следует, однако, отметить, что абсолютные значения интеграла перекрытия спектров, определяемого зависящим от x , y множителем в (4.23), убывают с ростом ω_0 , поэтому для корректной оценки суммарной силы F необходим детальный учет спектра поглощения атома в узкой области частот вблизи $\omega_p/\sqrt{2}$. Расчеты показывают, что для типичного эксперимента МККМ [21, 22] при адсорбции атома криптона на золоте величина интеграла перекрытия спектров поглощения, определяемая в (4.23) зависящим от x , y множителем, близка к $-0,1$. Тогда при $z = 0,04 \text{ нм}$ время затухания движения равно $\Delta t = MV/F = 0,6 \text{ нс}$ (M — масса атома криптона), что близко к экспериментальному значению.

Латеральную силу трения, действующую на движущийся параболический зонд с расстоянием h апекса от поверхности, в аддитивном приближении [108, 109] можно получить из (4.20), если выразить $\alpha(\omega)$ через диэлектрическую функцию материала зонда $\varepsilon_1(\omega)$ с помощью формулы Клаузиуса – Москотти и проинтегрировать по объему зонда. В результате имеем

$$F = -\frac{3}{64\pi} \frac{\hbar R V}{h^3} J(\varepsilon_1(\omega), \varepsilon(\omega)), \quad (4.24)$$

где R — радиус кривизны зонда, а частотный интеграл $J(\varepsilon_1(\omega), \varepsilon(\omega))$ совпадает с аналогичным в (4.20) при замене поляризуемости атома на $\tilde{\Delta}''(\omega) = \text{Im}\{[\varepsilon_1(\omega) - 1]/[\varepsilon_1(\omega) + 2]\}$.

Из формулы (4.24) следует, что температурная зависимость силы трения становится существенной при условии $\omega\hbar \leq 2k_B T$, когда $\coth x \rightarrow x^{-1}$. При комнатных температурах $2k_B T \approx 0,05$ эВ, поэтому основной вклад дают процессы низкочастотного поглощения, такие как дипольные релаксации (в диэлектриках) и инфракрасное поглощение в ионных и проводящих кристаллах.

Численные оценки силы трения по формуле (4.24), выполненные для сочетаний материалов разного типа, показывают, что для типичных зондов с $R = 10-20$ нм, при $V = 1$ м с⁻¹, $z = 0,2-0,3$ нм и при комнатных температурах получаемые значения оказываются в диапазоне 0,1–10 пН. Такие силы могут давать ощутимый вклад в коэффициенты затухания латеральных колебаний кантилеверов АСМ, имеющих добротности порядка 10^4-10^5 . Величину добротности, обусловленной силой динамического трения, можно оценить по формуле $Q = k_l V / 2\Omega_l F$, где жесткость k_l определяется формулой (2.2), а частота Ω_l , по-видимому, на порядок больше, чем частота нормальных колебаний (см. (2.3)). При жесткости 100 Н м⁻¹, частоте 10^6-10^7 Гц, скорости 1 м с⁻¹ и силе $1-10$ пН получим $Q = 5 \times 10^5 - 5 \times 10^7$, поэтому измерение сдвига добротности из-за электромагнитной связи с поверхностью является реальной экспериментальной задачей.

"Электронное трение". Механизм электронного трения, связанный с генерацией электрон-дырочных пар, впервые анализировался Перссоном (см. ссылки в [8, 9]) в связи с проблемой затухания латеральных колебаний пленок, адсорбируемых на металлической подложке. Использовалась связь между силой трения, возникающей при рассеянии электронов проводимости на колеблющихся атомах адсорбата, и изменением сопротивления металла. Если обратное время затухания латеральных колебаний атома адсорбата обозначить через $1/\tau_A$, то уравнение динамики электрона проводимости будет содержать дополнительный вклад в силу трения, равный $Mn_A V / mnd\tau_A$, где M и n_A — масса и поверхностная плотность атомов пленки, а m , n и d — масса, плотность электронов проводимости и толщина пленки. Пропорциональный скорости коэффициент можно рассматривать как обратное время релаксации, связанное с добавочным механизмом рассеяния электронов, $1/\tau_c$. В итоге удельное сопротивление возрастает на величину $\Delta\rho = m/ne^2\tau_c = Mn_A/n^2e^2\tau_A$, а искомое время затухания τ_A равно

$$\tau_A = \frac{Mn_A}{n^2e^2d\Delta\rho}. \quad (4.25)$$

Эта теория дает приемлемые оценки времени затухания латерального движения молекул в случае физической и химической адсорбции, однако она основана на слишком упрощенной модели, не учитывающей структуру пленки и характер распределения электронов вблизи поверхности.

В работе [113], основанной на квантовой теории возмущений, получено выражение для тормозных потерь атома водорода на возбуждение электронов металла. Электроны проводимости рассматривались в модели "желе" с резким скачком потенциала на границе. В предположении, что для тяжелых атомов с массой M сила торможения остается такой же, для времени затуха-

ния латерального движения была получена формула

$$\Delta t = \frac{MV}{F} = \frac{2\pi M}{27\hbar a_B^2 k_F^4}, \quad (4.26)$$

где k_F — вектор Ферми электронов металла, a_B — боровский радиус. Полагая $k_F = 10^8$ см⁻¹ и $M = 1,4 \times 10^{-25}$ кг (криптон), получим $\Delta t = 1,1 \times 10^{-11}$ с, что на два порядка меньше экспериментальных значений. Два фактора, однако, должны дополнительно уменьшить Δt : во-первых, при переходе к атомам с большим зарядом ядра энергетические потери должны быть больше, так как эффективный заряд тяжелых атомов больше единицы; во-вторых, для пленок с регулярной периодической структурой Δt еще уменьшается в N раз (N — число атомов в пленке) [114]. Таким образом, рассматриваемая теория дает слишком большие значения силы электронного трения и малые времена затухания движения адсорбированных пленок.

Другой подход к проблеме электронного трения был предложен в [75]. Соответствующий механизм опирается на феноменологическую теорию тормозных потерь медленных ионов в твердых телах (см. ссылки в [75]): энергетические потери появляются в результате гипотетического обмена электронов, принадлежащих движущемуся атому, с одной стороны, и атому мишени — с другой (в случае АСМ происходит обмен электронами между атомами зонда и поверхности). При этом каждый электрон зонда, пересекающий поверхность равного потенциала системы зонд–поверхность, теряет импульс относительно движения mV . Фактически эта схема рассуждений близка к модели Перссона, связывающей силу торможения с процессом рассеяния электронов. В соответствии с данной теорией потеря энергии нейтральным атомом с зарядом ядра Z_1 и скоростью V , пролетающим на прицельном расстоянии b от атома поверхности с зарядом ядра Z_2 , равна

$$\Delta E = -\frac{me^2}{\hbar} \frac{0,35(Z_1 + Z_2)^{5/3}}{[1 + 0,16(Z_1 + Z_2)^{1/3}b/a_B]^5} V. \quad (4.27)$$

Предполагая, что образец имеет однородное распределение атомов с плотностью n , а движущийся атом находится на расстоянии z от поверхности, после интегрирования (4.27) по всем возможным прицельным параметрам находим

$$\frac{dE}{dx} = F(z) = -0,7(Z_1 + Z_2)^{5/3} \frac{me^2}{\hbar} nV \times \int_z^\infty \frac{b \arccos(z/b) db}{[1 + 0,16(Z_1 + Z_2)^{1/3}b/a_B]^5}. \quad (4.28)$$

Для атома Кг на поверхности золота формула (4.28) приближенно дает $F(z) = 1,7 \times 10^{-16} z^{-2,4} V$ нН (z берется в ангстремах, V — в м с⁻¹), а вытекающая отсюда оценка времени затухания при $z = 0,35$ нм близка к величине 1 нс, хорошо согласующейся с экспериментом.

Из этой теории легко получить также силу торможения, действующую на зонд АСМ, используя модель "желе" и локально-плоское приближение для распределения электронов внутри однородного металлического контакта, образованного параболическим зондом с

радиусом кривизны R и плоской поверхностью [75]:

$$F \approx -\frac{3\pi}{10} (3\pi^2)^{1/3} \hbar V n_e^{4/3} \frac{(R+h/2)^2}{b^2 R^2} (1+bR) \exp(-bh), \quad (4.29)$$

где h — расстояние апекса зонда от поверхности, n_e — плотность электронов в объеме металла. В случае контакта Al–Al, например, $b \approx 1,19 \text{ нм}^{-1}$, тогда при $R = 20 \text{ нм}$, $h = 0,2 \text{ нм}$, $V = 1 \text{ м с}^{-1}$ из (4.29) получим $F \approx 0,67 \text{ пН}$. В случае контакта непроводящих тел, очевидно, роль данного механизма должна быть незначительной.

"Фононное трение". По вопросу о динамическом фононном трении тоже пока нет общепринятой точки зрения. Это отчасти связано с тем, что соответствующий механизм проявляется на фоне структурных эффектов, роль которых уже была отмечена ранее (см. раздел 3.5) и которые могут индуцироваться механизмом разрыва адгезионных связей.

Так, Соколофф, используя теорию возмущений, получил следующую формулу для силы торможения одиночного адсорбируемого атома пленки [114]:

$$F = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\gamma k_x^2 |f(\mathbf{k})|^2 V}{[\Omega_0(\mathbf{k})^2 - k_x^2 V^2]^2 + \gamma^2 k_x^2 V^2}, \quad (4.30)$$

где $\Omega_0(\mathbf{k})$ — частота фонона, γ — обратное время затухания, k_x — проекция волнового вектора \mathbf{k} на направление движения, V и M скорость и масса атома, $f(\mathbf{k})$ — двумерный фурье-образ силы взаимодействия с поверхностью. Если сила периодическая, то $f(\mathbf{k})$ пропорциональна $\delta_{\mathbf{k},\mathbf{G}}$, где \mathbf{G} — двумерный вектор обратной решетки. В пределе $\gamma \rightarrow 0$ формула (4.30) сводится к

$$F = \frac{\pi}{M} \sum_{\mathbf{k}} k_x |f(\mathbf{k})|^2 \delta(\Omega_0^2(\mathbf{k}) - k_x^2 V^2). \quad (4.31)$$

Как видно из (4.31), равенство $\Omega_0(\mathbf{k}) = k_x V$ определяет условие генерации фононов и, очевидно, не может выполняться при скоростях, меньших скорости звука. Но при $\gamma \neq 0$ более общая формула (4.30) дает конечную силу трения, хотя величина ее и должна быть мала, будучи пропорциональной $\gamma V / \Omega_0^4(\mathbf{G})$ (при $V \rightarrow 0$). Для того, чтобы получить реалистическую (для экспериментов МККМ) оценку времени торможения адсорбируемой пленки, образующей несоизмеримую с адсорбатом структуру, Соколофф считает ее частично разупорядоченной, что нарушает трансляционную симметрию и сильно увеличивает трение, или использует завышенное время затухания фононов (10^{-3} с). В последнем случае из (4.31) следует

$$F = -\frac{\pi^2 N}{GMV_s^2} |f(\mathbf{G})|^2,$$

где N — число атомов пленки, V_s — скорость звука, \mathbf{G} — минимальный вектор обратной решетки. В этом случае, как мы видим, сила трения не зависит от скорости. Очевидно, ее величина в значительной степени зависит от плохо известных параметров N , V_s , $f(\mathbf{G})$, поэтому оценка роли данного механизма требует дополнительного анализа. Известно, например, что скорость фононов в пленках малого размера ближе к 100 м с^{-1} , чем к 1000 м с^{-1} (значение, использованное в [114]). С другой

стороны, величина фурье-фактора $f(\mathbf{G})$ должна существенно зависеть от расстояния z между пленкой и поверхностью, уменьшаясь с возрастанием z .

Динамическое фононное трение, однако, имеет место и при движении отдельных атомов, а также зондов АСМ. Оценки соответствующих сил можно сделать в рамках квантовой теории возмущений [115]. При этом наиболее существенную роль играют процессы рассеяния поверхностных фононов. Для высокотемпературного акустического спектра фононов, отвечающего температуре T и условию $V/V_s \ll 1$, сила трения оказывается равной

$$F \approx -\frac{S(k_B T)^2}{(\hbar V_s)^3} |U_G(z)|^2 \frac{V}{V_s}, \quad (4.32)$$

где $U_G(z)$ — двумерный фурье-фактор потенциала взаимодействия атома с поверхностью, S — площадь элементарной ячейки. Зависимость от расстояния z определяется конкретным видом фурье-фактора $U_G(z)$, а квадратичная зависимость от температуры обусловлена двумерностью фононного спектра поверхности.

На рисунке 20 приведена зависимость $\Delta t(z)$ для торможения атома криптона на поверхности (111) кремния [115], полученная на основе формулы (4.32) при различных температурах. В расчетах использовался межатомный потенциал вида $V(r) = -C_6 r^{-6} [1 - 0,5(r_0/r)^6]$ с параметрами $C_6 = 3,75 \times 10^{-78} \text{ Дж м}^6$, $r_0 = 0,38 \text{ нм}$. Рисунок 20 показывает, что фононный механизм может обеспечить наблюдаемое в экспериментах МККМ время торможения 1 нс, если атом адсорбируется на реалистическом расстоянии $0,3 - 0,35 \text{ нм}$ от поверхности.

В [75] вопрос о фононном трении рассматривался в связи с торможением зонда АСМ. В принятой модели наличие вакуумного промежутка (атомарных размеров) между зондом и образцом не препятствует прохождению фононов, осуществляющих перенос импульса, и учитывается через изменение скорости звука. Тогда в дебаевском (низкотемпературном) приближении сила трения, действующая на зонд с радиусом R , равна

$$F = -\frac{\pi^3}{45} \left(\frac{k_B T}{V_s \hbar} \right)^4 R^2 \hbar V \frac{V_t}{V_s}, \quad (4.33)$$

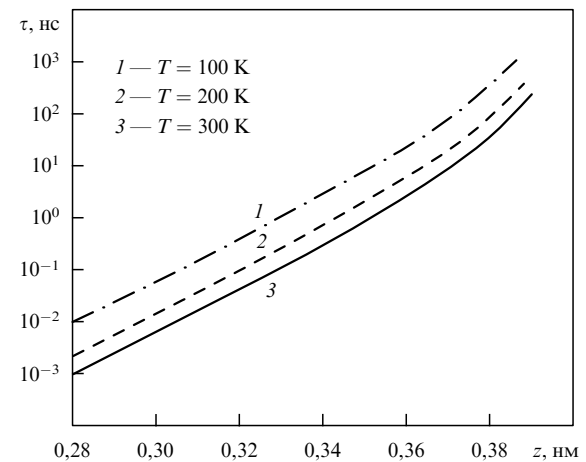


Рис. 20. Теоретическая зависимость времени торможения атома криптона, адсорбируемого на поверхности Si(111), от расстояния до поверхности и температуры. Фононный механизм торможения. (По работе [115].)

где V_t и V_s — скорости звука через трибоконтакт и в объемах тел. При $R = 20$ нм, $V = 1$ м с⁻¹, $V_s = 6600$ м с⁻¹ (кремний), $V_t/V_s \approx 0,1-0,01$, $T = 300$ К оценка для силы трения дает значение $F = 0,5-5$ пН, сравнимое с теми, к которым приводят другие механизмы динамического трения. Стоунхем, однако, обратил внимание на недостаточную корректность этого подхода, трактующего контактирующие тела как резервуары фононов [116].

4.6. Другие теории

Завершая обзор теоретических разработок, кратко коснемся некоторых других моделей наноструктурного трения.

Перссон [117] изучал механизм смазочного трения с целью интерпретации экспериментов, выполненных с АПС. Предполагалось, что тангенциальное напряжение, приложенное к промежуточному слою молекул, находящихся между пластинами АПС, является функцией скорости скольжения: $\sigma = \sigma(V)$. Это соотношение было подтверждено в численных экспериментах. Постулировалось также, что адсорбируемая пленка может находиться в твердом и жидком состоянии, попеременно "осциллируя" между ними при движении верхней пластины в режиме прилипания–скольжения, а термодинамика соответствующего фазового перехода характеризуется фазовой диаграммой в переменных температура–степень покрытия.

Если пленка находится в жидкой фазе, то скорость скольжения верхней пластины АПС может быть отлична от нуля при произвольно малых значениях напряжения сдвига. Если же пленка затвердела, то $\sigma \neq 0$ и $V = 0$. Отсутствие прилипания, таким образом, связано с образованием двумерной жидкой прослойки. Это согласуется с экспериментами. Если пленка находится в твердой фазе и имеет соизмеримую с подложкой структуру, то эта структура сохраняется до тех пор, пока σ не достигнет критического значения σ_0 , при котором пленка переходит в жидкую фазу. Однако при уменьшении σ до значений, меньших σ_0 , трение остается малым вплоть до достижения некоторого нового критического значения напряжения сдвига, при котором пленка опять затвердевает. Таким образом, данная модель объясняет гистерезис сил трения, наблюдавшийся в экспериментах с АПС.

Соколофф [64] обсуждал условия исчезновения трения в системах конечного размера, используя модель динамики изолированной атомной цепочки. Поскольку фононные моды твердого тела конечных размеров отделены друг от друга достаточно широким интервалом, то может возникнуть ситуация, когда расстояние между модами превысит естественную ширину линий. В этом случае переход трансляционного движения в колебательные моды (и, в конечном итоге, в тепловую энергию) затруднен, и движение может осуществляться без потерь в течение длительного промежутка времени. В акустическом пределе для трехмерного кубического образца соответствующее условие имеет вид ($Na = L$ — размер куба, a — постоянная решетки) [64]

$$\frac{(V_s \pi / Na)^2}{\omega} \gg \gamma.$$

Тогда при $V_s = 10^5$ м с⁻¹, $L = 1$ см это условие дает $\gamma \omega \ll 10^{11}$ с⁻², что может иметь место для низкочастотных акустических мод.

В работе [118], используя метод неупругого рассеяния молекулярных пучков гелия, авторы измерили постоянные затухания колебательного движения (в нормальном к поверхности направлении) для молекул типичных смазочных материалов (октана и углеводородов) на твердых подложках алмаза (111), свинца (111), рутения (001) и меди (111). В далекой инфракрасной области (< 15 мэВ) измеренные константы затухания составили 0,2–1,1 мэВ. Следовательно, в этом случае мы получаем оценку $\omega\gamma = 10^{24} - 10^{25}$ с⁻². Полуширина линий поглощения оказалась в хорошем согласии с теоретической формулой

$$\gamma = \frac{M\omega_0^2}{A\rho V_s},$$

где M — масса адсорбата, ω_0 — частота колебаний, A — площадь поверхности, занятой адсорбатом, ρ и V_s — массовая плотность подложки и скорость поперечных фононов. Результаты работы [118] показывают, что затухание трансляционного движения молекул в направлении нормали к поверхности удовлетворительно объясняется фононным механизмом, если, во-первых, частота колебаний молекул значительно меньше, чем частота объемных фононных мод и, во-вторых, отсутствуют даже слабые химические взаимодействия, способные привести к появлению доминирующего вклада электронных возбуждений.

В работе Перссона [119] была предложена новая теория трения резины (полимеров) о твердую поверхность. Согласно этой теории, наибольший вклад в силу трения связан с вкладом внутреннего трения, обусловленным флуктуационным характером поверхностных напряжений, действующих на резину со стороны микровыступов твердой поверхности.

Другой вклад связан с силой адгезии. При малых скоростях скольжения силы адгезии деформируют поверхность резины таким образом, что она заполняет углубления поверхностного рельефа. При совсем низких скоростях доминирует первый механизм, поскольку большинство полимерных материалов обнаруживает значительное внутреннее трение даже при очень низких частотах (порядка 0,1 с⁻¹).

Основные выводы и проблемы теоретического характера, вытекающие из этой главы, можно подытожить следующим образом.

— Уровень теоретического понимания механизмов трения в целом остается довольно низким, поскольку не существует единой квантовой теории, самосогласованным образом учитывающей все типы элементарных процессов, происходящих в зоне контакта. До сих пор нет установившейся точки зрения в отношении количественных характеристик и относительной роли механизмов электронных, электромагнитных и фононных возбуждений, отсутствует их ясная дифференциация. Вместе с тем можно уверенно говорить о наличии двух видов наноструктурного трения: статического, не зависящего или слабо зависящего от скорости, и динамического, пропорционального скорости. Микроскопическая теория статического трения пока носит феноменологический характер. Динамические механизмы более детализированы, но также нуждаются в дальнейшей проверке.

— Макроскопическая контактная механика обеспечивает приемлемую интерпретацию экспериментальных зависимостей типа трение–нагрузка и измерений пло-

щадя упругих наноконтактов, однако простая экстраполяция механических свойств материалов на наноструктурный уровень может приводить к значительным ошибкам, поскольку такие параметры, как площадь контакта, напряжение сдвига и работа адгезии могут претерпевать значительные изменения. Кроме того, контактные модели не позволяют описывать более сложные эффекты, связанные с межфазной атомной и электронной структурой, химическим составом и микроскопическими механизмами, а в случае трения на поверхностях щелочно-галоидных кристаллов они вообще неэффективны.

— Простая феноменологическая (осцилляционная) модель эффекта ПС не дает глубокого понимания природы периодичности этого процесса в реальной экспериментальной ситуации, когда зона контакта включает большое число атомов. Принципиальным недостатком модели является некорректная зависимость сил диссипативного трения от контактной жесткости.

— Метод МД в применении к задачам наноиндентирования и трения в целом дает удовлетворительное описание энергетики, структуры и динамики контактов, а также ряда других трибологических эффектов. Однако имеется определенный разрыв между условиями МД и реальных экспериментов, поскольку при моделировании вынужденно используются сверхкороткие временные интервалы, высокие скорости нанозондов и ограниченная статистика частиц. Увеличение времени моделирования (или числа частиц) до реалистических значений принципиально невозможно из-за огромных затрат машинного времени и накопления ошибок при вычислении кинетической энергии частиц. Это не позволяет корректно выделить долю энергии, связанную с диссипацией. Поэтому прогнозирование сил трения для реальных условий экспериментов с АСМ остается проблематичным. В связи с этим является актуальной разработка моделей "квазистатического" типа, основанных на адгезионной теории разрыва связей.

— В отношении динамических механизмов трения следует отметить, что все они, несмотря на имеющиеся различия, приводят (в случае АСМ) к количественно близким значениям сил трения порядка 1 пН при скоростях зонда 1 м с^{-1} . В экспериментах с МККМ, АПС и в модуляционном режиме АСМ эти механизмы могут играть существенную роль, поэтому необходимо проведение детальных расчетов сил трения для конкретных условий. Наличие специфических (для разных механизмов) зависимостей сил трения от радиуса зонда, температуры и других физических параметров трибоконтактов дает возможность реального критического выбора между имеющимися моделями путем измерения декрементов затухания в вибрационном режиме АСМ, а также создает основу для разработки новых методов диагностики параметров наноструктур неразрушающими методами. В случае экспериментов с МККМ наблюдаемое время затухания может обеспечиваться разными эффектами, поэтому также необходимо более последовательное сопоставление теоретических и экспериментальных данных.

5. Технологические применения

Нанотрибологические аспекты проблемы контактного взаимодействия связаны, как можно видеть, с обшир-

ным спектром физико-химических свойств поверхностей и играют ключевую роль во многих прикладных областях, среди которых, в первую очередь, необходимо выделить следующие: производство и эксплуатация устройств магнитной записи; разработка новых поверхностных покрытий и модификация их трибологических характеристик; нанолитография; машиностроение; химическое производство; диагностика физических свойств, состава, структуры и рельефа поверхности материалов и т.д.

В устройствах магнитной записи одной из важнейших проблем является получение и диагностика свойств защитных покрытий с целью повышения их надежности и продления срока эксплуатации. Бхушан с соавторами [87] первыми заложили основы применения АСМ для проведения технологических трибологических тестов магнитных лент, жестких дисков и различных защитных покрытий. Авторы [24] разработали чувствительную к глубине технику многократного скользящего наноиндентирования поверхности, позволяющую осуществлять количественное сравнение трибологических характеристик пленок, осажденных на однотипные подложки. Для границы раздела материалов в устройствах контактной записи наибольшие проблемы связаны с деградацией поверхности. Другим вредным фактором является трибоэлектромагнетизм, вызывающий нарушение молекулярной структуры смазочных покрытий. По этим причинам в магнитной индустрии в последние годы предпочтение отдается дисковым слайдерам "промежуточного контакта" [103], в которых жесткий контакт с поверхностью осуществляется лишь в моменты начала и остановки движения слайдера. В перспективе, однако, реализация контактного режима даст возможность значительно повысить скорость, плотность и качество записи и считывания.

Борьба с износом деталей инструментов и машин с помощью ионно-плазменной и ионно-стимулированной обработки поверхности требует получения всесторонней информации, касающейся механизмов износа: абразивного износа, адгезии, усталости материалов, эрозии и фреттинг-коррозии. На практике, как правило, наблюдается различное сочетание этих механизмов. Например, трибологические проблемы, связанные с износом деталей мельничных машин, используемых для измельчения пластиковых материалов, сконцентрированы вокруг процессов адгезионного трения и деградации поверхностей, абразивного изнашивания потоком измельченного материала, коррозии инструментов, стимулированной выходом газов и продуктов декомпозиции пластиков. Обсуждение этих и многих других аспектов современной промышленной трибологии можно найти в [120].

В последние десять лет в качестве метода нанолитографии большое внимание привлекло применение зондовой модификации поверхности (см. [90] и цитированную там литературу). Контакт иглы СТМ с пассивированной поверхностью кремниевой пластины индуцирует ее окисление, поэтому процесс изготовления фотошаблонов можно осуществлять в режиме контактного взаимодействия зонда с поверхностью. Имеется несколько факторов, обеспечивающих привлекательность этой технологии: сверхвысокое разрешение, точность размещения и ориентации деталей рельефа, а также высокая пропускная способность. Однако для того, чтобы технология стала коммерчески выгодной, скорость сканирования

поверхности в режиме "царапания" должна быть доведена до 1 см с^{-1} . В современных промышленных сериях АСМ эти скорости пока меньше на три-четыре порядка. Следовательно, возникает острая необходимость исследования наноструктурного трения в более широком интервале скоростей.

Другое технологическое направление в нанолитографии может открыть путь бесконтактной ионной модификации материалов с помощью нанопучков, фокусируемых на поверхность нанотрубками, совмещенными с кронштейном сканирующего зондового микроскопа [121].

Важное место в решении множества технологических проблем, начиная от вопросов эластогидродинамической смазки зубчатых передач и подшипников скольжения и кончая трибологией следующих поколений накопителей информации, занимает моделирование динамических характеристик тонкопленочных смазочных покрытий. Моделирование позволяет сократить существующий разрыв между техническим трением и нанотрибологией и углубляет теоретическое понимание механизмов деградации материалов. Возможности коммерческих применений наноструктурного трения для активизации процесса трибохимического износа и самоорганизации молекулярных комплексов на фрикционных границах раздела еще требуют дополнительного изучения.

В настоящее время уже можно считать достаточно надежно установленным, что классические коэффициенты трения и скорости износа материалов на наноструктурном уровне меньше, чем на макроуровне, а твердость, напротив, выше. Следовательно, функционирование будущих поколений микромашин может иметь особенности, которые невозможно предсказать на основе простых представлений подобия [4]. Нанотрибологические исследования с помощью АСМ еще не позволяют однозначно прогнозировать величину макроскопических коэффициентов трения и износа, поскольку прямая пропорциональность между силой трения и силой нагрузки является следствием наложения и взаимодействия множественных микроконтактов поверхностей, их упругой и пластической деформации, вибрационного сглаживания и т.д. Тем не менее тестовые исследования деградации и износа поверхности при трении, проводимые с помощью техники АСМ, контролирующей процесс наноиндентирования, уже становятся незаменимым методом инженерной диагностики поверхности материалов и определения широкого круга их физико-химических свойств.

6. Заключение

Многочисленные эксперименты и теоретические модели, рассмотренные в обзоре, демонстрируют обширные потенциальные возможности нанозондовой микроскопии и дают представление о спектре имеющихся экспериментальных и теоретических задач, связанных с нанотрибологией. Прогресс в их решении и практическом использовании результатов исследований будет зависеть от развития и совершенствования экспериментальной техники и качества новой получаемой информации, с одной стороны, а также от усилий теоретиков — с другой. Тем не менее уже сейчас можно говорить о становлении нанотрибологии как о новом перспективном направлении физики поверхности. Наиболее впечатляющим результатом исследований является реально

достигнутая возможность измерения ультрамалых сил между нанозондом и атомами поверхности. Вызывает искреннее восхищение простота самого зондирующего элемента: всего лишь острый выступ (волосок) на консоли, деформации которой к тому же прекрасно описывает одна из простейших физических моделей — модель гармонического осциллятора! Вместе с тем нельзя рассматривать нанотрибологию как узкое направление, связанное только с применением АСМ. В сочетании с наноиндентированием — вертикальным зондированием, нанотрибологические исследования позволяют изучать атомарную структуру вещества в трех измерениях, причем не только измерять ее, но и видеть. Еще несколько лет назад об этом можно было только мечтать, но сейчас эта мечта получила реальное воплощение.

В заключение хочу выразить глубокую признательность А.М. Стоунхему за обсуждение аспектов динамических механизмов трения, К.Л. Джонсону, М. Салмерону, Х. Холшеру, В.В. Покропивоному и Б. Бхушану за присланные отписки работ и рисунки.

Список литературы

1. Binnig G, Quate C F, Gerber C *Phys. Rev. Lett.* **56** 930 (1986)
2. Mate C M et al. *Phys. Rev. Lett.* **59** 1942 (1987)
3. Carpick R E, Salmeron M *Chem. Rev.* **97** 1163 (1997)
4. Bhushan B, Israelachvili J N, Landman U *Nature* (London) **374** 607 (1995)
5. Krim J *Comments Condens. Matter. Phys.* **17** 263 (1995)
6. Stoneham A M, Ramos M A, Sutton P *Philos. Mag.* **A 67** 797 (1993)
7. *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes* (Eds I L Singer, H M Pollock) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992)
8. *Physics of Sliding Friction* (Eds B N J Persson, E Tosatti) (Dordrecht: Kluwer, 1996)
9. Persson B N J *Sliding Friction: Physical Principles and Applications* (Berlin: Springer, 1998)
10. Sarid D *Scanning Force Microscopy* (New York: Oxford Univ. Press, 1991)
11. Hurtmann U *An Introduction to AFM and Related Methods* (TopoMetrix, 1997) p. 26
12. Bowden F P, Tabor D *The Friction and Lubrication of Solids* Parts 1 & 2 (Oxford: Clarendon Press, 1950–1964)
13. Marti A G, Hafner G, Spencer N D *Langmuir* **11** 4632 (1995)
14. Binggeli M, Christoph R, Hintermann H E *Tribol. Lett.* **1** 13 (1995)
15. Nakayama K, Bou-Said B, Ikeda H *Trans. ASME J. Tribol.* **119** 764 (1997)
16. Hu J et al. *Surf. Sci.* **327** 358 (1995)
17. Schumacher A et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** 1264 (1996)
18. Dayo A, Alnasrallah W, Krim J *Phys. Rev. Lett.* **80** 1690 (1998)
19. Tabor D, Winterton R *Proc. R. Soc. London Ser. A* **312** 435 (1969)
20. Israelachvili J N, Tabor D *Nature* (London) **241** 148 (1973)
21. Watts E T, Krim J, Widom A *Phys. Rev. B* **41** 3466 (1990)
22. Krim J, Solina D H, Chiarello R *Phys. Rev. Lett.* **66** 181 (1991)
23. Daly C, Krim J *Phys. Rev. Lett.* **76** 803 (1996)
24. Deng H, Barnard J A *IEEE Trans. Mag.* **33** 3151 (1997)
25. Binnig G, Rohrer H *Sci. Am.* (9) 50 (1982); Биннинг Г, Ропер Х *УФН* **154** 261 (1988)
26. Israelachvili J N *Intermolecular and Surface Forces* (London: Acad. Press, 1992)
27. Дерягин Б В, Чураев Н В, Муллер В М *Поверхностные силы* (М.: Наука, 1985)
28. Тейбор Д *Трение и износ* **15** 296 (1994)
29. Эдельман В С *ИТЭ* (5) 25 (1989); *ИТЭ* (1) 24 (1991)
30. Сулов А А, Чижик С А *Материалы, технологии, инструменты* **2** 78 (1997)
31. Linnemann R et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** 856 (1996)
32. Ogletree D F, Carpick R W, Salmeron M *Rev. Sci. Instrum.* **67** 3298 (1996)
33. Radmacher M et al. *Proc. SPIE* **2384** 141 (1995)
34. Sader J E *Rev. Sci. Instrum.* **66** 4583 (1995)
35. Lanz M A et al. *Phys. Rev. B* **55** 10776 (1997)
36. Bar G, Brandsch R, Whangbo M-H *Surf. Sci.* **411** L802 (1998); Wang L *Surf. Sci.* **429** 178 (1999)

37. Holscher H, Schwarz U D, Wiesendanger R *Appl. Surf. Sci.* **140** 344 (1999)
38. Giessibl F J et al. *Appl. Surf. Sci.* **140** 352 (1999)
39. Carpick R W, Dai Q, Ogletree D F, Salmeron M *Tribol. Lett.* **5** 91 (1998)
40. Morita S, Fujisawa S, Sugawara Y *Surf. Sci. Rep.* **23** 3 (1996); *Phys. Rev. B* **57** 3785 (1998)
41. Hu J et al. *Surf. Sci.* **327** 358 (1995)
42. Carpick R W et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** 1289 (1996)
43. Carpick R W, Agrait N, Ogletree D F, Salmeron M *Langmuir* **12** 3334 (1996)
44. Cleveland J P, Radmacher M, Hansma P K, in *Forces in Scanning Probe Methods* (Eds H-J Gunterodt et al.) (Dordrecht: Kluwer, 1995) p. 543
45. Yamanaka K, Ogiso H, Kolosov O *Appl. Phys. Lett.* **64** 178 (1994)
46. Oliver W C, Pharr G M *J. Mater. Res.* **7** 1564 (1992)
47. Carpick R W, Ogletree D F, Salmeron M *Appl. Phys. Lett.* **70** 1548 (1997); Lantz M A et al. *Appl. Phys. Lett.* **70** 970 (1997)
48. Kerssemakers J, De Hosson J Th M *Appl. Phys. Lett.* **67** 347 (1995); *Appl. Phys.* **80** 623 (1996); *J. Appl. Phys.* **81** 3763 (1997); *Surf. Sci.* **417** 281 (1998)
49. Moiseev Yu N, Mostepanenko V M, Panov V I *Phys. Lett. A* **132** 354 (1988); Johansson P, Apell P *Phys. Rev. B* **56** 4159 (1997)
50. Дедков Г В, Рехвиашвили С Ш *Письма в ЖТФ* **23** 88 (1997); **25** 61 (1999)
51. Kelly K F et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** 593 (1996); *Science* **273** 1371 (1996)
52. Dai H et al. *Nature* (London) **384** 147 (1996)
53. Дедков Г В *Письма в ЖТФ* **23** 31 (1997); *ЖТФ* **69** 128 (1999)
54. Frantz P, Agrait N, Salmeron M *Langmuir* **12** 3289 (1996)
55. Klein J, Kumacheva E *Science* **269** 816 (1995)
56. Zwornor O, Holscher H, Schwarz U D, Wiesendanger R *Appl. Phys. A* **66** S263 (1998)
57. Holscher H et al. *Phys. Rev. B* **57** 2477 (1998)
58. Allers W et al. *Appl. Surface Sci.* **140** 247 (1999)
59. Fujisawa S et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 3752 (1994); *Phys. Rev. B* **51** 7859 (1995); *Tribol. Lett.* **1** 121 (1996)
60. Yoshisawa H, Chen Y-L, Israelachvili J N *Wear* **168** 161 (1993)
61. Tomlinson I *Philos. Mag.* **7** 905 (1929)
62. McClelland G M, Glosli J N, in *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes* (Eds I L Singer, H M Pollock) (Dordrecht: Kluwer, 1992) p. 405
63. Gyalog T, Thomas H *Europhys. Lett.* **37** 195 (1997)
64. Sokoloff J B *Phys. Rev. Lett.* **71** 3450 (1993)
65. Johnson K L, Woodhouse J *Trib. Lett.* **5** 155 (1998)
66. Дедков Г В, Дышеков М Б *ЖТФ* **70** (7) 96 (2000); Dedkov G V, Dyshekov M B *Surf. Sci.* (1999, submitted)
67. Landman U, Luedtke W D, in *Scanning Tunneling Microscopy III: Theory of STM and Related Scanning Probe Methods* (Eds R Wiesendanger, H-J Güntherodt) (Berlin: Springer-Verlag, 1993) p. 207
68. Sorensen M R, Jacobsen K W, Stölze P *Phys. Rev. B* **53** 2101 (1996)
69. Buldum A, Ciraci S *Phys. Rev. B* **57** 2468 (1998)
70. Durig U, in *Physics of Sliding Friction* (NATO ASI Series, Ser. E, Vol. 311, Eds B N J Persson, E Tosatti) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996) p. 299
71. Fujisawa S, Sugarawa Y, Morita S *Philos. Mag. A* **74** 1329 (1996)
72. Enachescu M, Van den Oetelaar R J A, Carpick R W, Ogletree D F, Flipse C F J, Salmeron M *Phys. Rev. Lett.* **81** 1877 (1998)
73. Джонсон К Л *Механика контактного взаимодействия* (М.: Мир, 1987)
74. Israelachvili J N, in *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes* (Eds I L Singer, H M Pollock) (Dordrecht: Kluwer, 1992) p. 351
75. Dedkov G V *Mater. Lett.* **38** 360 (1999); *Wear* **232** 145 (1999)
76. O'Shea S J, Welland M E, Pethica J B *Chem. Phys. Lett.* **223** 336 (1994)
77. Luedtke W D, Landman U *Comp. Mater. Sci.* **1** 1 (1992)
78. Green J-B D, McDermott M T, Porter M D J. *Phys. Chem.* **99** 10960 (1995)
79. Cleveland J P, Schaffer T E, Hansma P K *Phys. Rev. B* **52** R8692 (1995)
80. Landman U et al., in *Computations for the Nano-Scale* (NATO ASI Series, Ser. E, Vol. 240, Eds P E Blöchl, C Joachim, A J Fisher) (Dordrecht: Kluwer, 1993)
81. Sorensen M R, Jacobsen K W, Stölze P *Phys. Rev. B* **53** 2101 (1996)
82. Покропивный В В, Скороход В В, Покропивный А В *Трение и износ* **17** 579 (1996); Pokropivny V V, Skorohod V V, Pokropivny A V *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **5** 579 (1997); *Materials Lett.* **31** 49 (1997)
83. Perez R, Payne M C *Phys. Rev. Lett.* **75** 4748 (1995)
84. Nelson J S, Dodson B W, Taylor R A *Phys. Rev. B* **45** 4439 (1992)
85. Sutton A P, Todorov T N *J. Phys. Chem. Solids* **55** 1169 (1994)
86. Хайнике Г *Трибохимия* (М.: Мир, 1987)
87. Bhushan B, in *Handbook of Micro/Nanotribology* Ch. 1 (Ed. B Bhushan) (Boca Raton: CRC Press, 1995)
88. Schwarz U D et al. *Phys. Rev. B* **56** 6997 (1997); Xin-Chun Lu, in *11-th Jufer. Conf. on Surface Modification of Methods by Ion Beams (Beijing, 1999)* p. 135; *Surf. Coat. Technol.* (2000, in press)
89. Nakahara S, Langford S C, Dickinson J T *Tribol. Lett.* **1** 277 (1995)
90. Quate C F *Science* **386** 259 (1997)
91. Bhushan B, in *Proc. IEEE. 9th Annu. Inter. Workshop on Micro-Electro Mechanical Systems* (New York: IEEE, 1996)
92. Bhushan B, Koinkar V N *Appl. Phys. Lett.* **64** 1653 (1994)
93. Schluger A L et al. *Phys. Rev. B* **52** 11398 (1995)
94. Sutton A P, Todorov T N *J. Phys. Chem. Solids* **55** 1169 (1994)
95. Landman U, Luedtke W D *Wear* **153** 3 (1992)
96. Abraham F F, Rutge W E, Alexopoulos P S *Comput. Mater. Sci.* **3** 21 (1994)
97. Overney R M, Leta D P *Tribol. Lett.* **1** 247 (1995)
98. Krim J, Chiarello R J *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** 2566 (1991)
99. Tamura H et al. *Appl. Surf. Sci.* **119** 335 (1997)
100. Depondt Ph, Ghazali A, Levy J-C S *Surf. Sci.* **419** 29 (1998)
101. Rubio G, Agrait N, Vieira S *Phys. Rev. Lett.* **76** 2602 (1996)
102. Persson B N J, Tosatti E *Surface Sci.* **411** L855 (1998)
103. Talke F E, in *Proc. 8th Inter. Conf. on Tribology* (Eds S S Eskildsen et al.) (Aarhus: DTI Trib. Centre, 1998) p. 585
104. Maugis D J J. *Coll. Interface Sci.* **150** 243 (1992)
105. Barthel E J. *Colloid. Interface Sci.* **200** 7 (1998); *Thin Solid Films* **330** 27 (1998)
106. Holscher H, Schwarz U D, Wiesendanger R *Europhys. Lett.* **36** 19 (1996); *Surf. Sci.* **375** 395 (1997)
107. Tomassone M S, Widom A *Phys. Rev. B* **56** 4938 (1997)
108. Дедков Г В, Кясов А А *Письма в ЖТФ* **25** 360 (1999)
109. Dedkov G V, Kyasov A A *Phys. Lett. A* **259** 38 (1999)
110. Dedkov G V, Kyasov A A *Surf. Sci.* (1999, in press)
111. Pendry J B J. *Phys. C* **9** 10301 (1997)
112. Volokitin A I, Persson B N J J. *Phys. C* **11** 345 (1999)
113. Sokoloff J B *Phys. Rev. B* **52** 5318 (1995)
114. Sokoloff J B *Phys. Rev. B* **51** 15573 (1995)
115. Dedkov G V *Phys. Stat. Solidi. A* **179** (1) (2000)
116. Stoneham M A (1999, private communication)
117. Persson B N J *Phys. Rev. B* **50** 4771 (1994)
118. Fuhrmann D, Woll Nh *New J. Phys.* **1** 1.1 (1998)
119. Persson B N J *Surf. Sci.* **401** 445 (1998)
120. *Proc. 8th Inter. Conf. on Tribology* Vol. 1, 2 (Eds S S Eskildsen et al.) (Aarhus: DTI Trib. Centre, 1998)
121. Dedkov G V *NIM B* **143** 584 (1998)

Nanotribology: experimental facts and theoretical models

G.V. Dedkov

Kabardino-Balkarian State University, 360004 Nal'chik, Russian Federation
Fax (7-095) 337-99 55. E-mail: gv_dedkov@rekt.kbsu.ru

Nanotribology is a new physical discipline in which friction, adhesion, wear and lubrication are studied within a unified framework at the nanoscopic level. In this paper, the experimental and theoretical problems of topical interest in this field are reviewed. In the analysis of the experimental data, emphasis is placed on 'dry' adhesive friction between the probe of a scanning frictional microscope and an atomically smooth surface. On the theoretical side, studies related to the mechanisms of adhesive (static) and dynamics (velocity proportional) friction are discussed and results on the electromagnetic, electron, and phonon effects as well as molecular dynamics results are presented. Studies using the method of quartz crystalline microbalance and the 'surface force' concept are briefly reviewed.

PACS numbers: 61.16.Ch, 62.20. Qp, 68.35.Gy, **73.20.** -r, 81.40.Pq
Bibliography — 121 references

Received 17 July 1999, revised 5 March 2000