

Wenqing Shi, Gerald Pascual, Byong Kim, and Keibock Lee
Park Systems Inc., Santa Clara, CA USA

Diferenciando la composición de materiales mediante el Lateral Force Microscopy

PRÓLOGO

La medición a nanoescala a través de fricción, o también conocida como nanotribology, es un método efectivo que identifica las diferencias composicionales de superficie de una amplia variedad de materiales, incluyendo mezclas de polímeros, capas finas y semiconductores. El Lateral Force Microscopy (LFM), un modo derivado de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), es particularmente potente para identificar y mapear las diferencias existentes en los materiales en cuanto a sus características de fricción. En este estudio se analizaron dos muestras con composiciones de superficie heterogéneas a través de un modo que viene estandarizado en todos los sistemas AFM de Park Systems; la Muestra 1 consiste de un polímero sobre vidrio, y la Muestra 2 de grafeno en Si. En la muestra 1, a través de la topografía se observaron secciones circulares distribuidas de forma homogénea a lo largo de la muestra, y los dos materiales, el polímero y el vidrio, no fueron fácilmente distinguibles el uno del otro. Sin embargo, a través de las imágenes LFM se observaron claramente dos componentes con propiedades de fricción completamente diferentes; estas imágenes fueron indispensables para diferenciar los dos materiales. En la Muestra 2, el grafeno y el Si fueron diferenciados de forma clara a través de la señal LFM, mientras que los resultados de topografía mostraron una diferencia relativamente baja entre los dos materiales. Nuestros resultados obtenidos en este reporte demostraron que el LFM es ideal para analizar muestras que consisten de composiciones heterogéneas con diferentes coeficientes de fricción, mientras que la topografía es relativamente uniforme.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, las mediciones de fuerzas de fricción a nanoescala han atraído gran atención debido a las necesidades de obtener caracterizaciones mecánicas a alta resolución de nuevos materiales. El Lateral Force Microscopy (LFM), el cual es particularmente útil para identificar y mapear heterogeneidades dentro de las características de fricción de una superficie, ha experimentado un incremento en su número de aplicaciones; aplicaciones como la identificación de diferentes componentes dentro de un material, testeo mecánico de sistemas micro y nano electroquímicos (MEMS/NEMS), y delineación de las cubiertas de un material formado por distintas capas.

Demostramos la utilidad del LFM con el Park Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) para identificar las diferencias composicionales de superficie de dos muestras. Primero, a manera de experimento de prueba, se adquirió la imagen de una muestra que contenía polímero depositado en un sustrato de vidrio mediante el uso del LFM. A través de las mediciones del LFM, se observó una clara diferencia en sus características friccionales, aunque en la topografía no se podía diferenciar claramente un material del otro. Luego, se examinó al grafeno puesto en Si con el LFM y el Scanning Thermal Microscopy (SthM) para obtener las propiedades friccionales y térmicas de la muestra. Los lectores interesados en conocer más acerca del modo SthM, pueden visitar la página web de Park AFM para mayor información. De los resultados pudimos observar una clara diferencia de comportamientos térmicos y de fricción entre el grafeno y el Si, diferencia la cual es mucho menos notable en la imagen topográfica.

EXPERIMENTO

El mecanismo del LFM es muy similar al del Contact Mode. En el Contact Mode, la deflexión vertical del cantiléver es medida y utilizada para obtener la topografía de la superficie. En cambio, en el LFM se mide la deflexión horizontal del cantiléver. La deflexión lateral del cantiléver ocurre como resultado de la fuerza provocada sobre el cantiléver mientras éste se mueve horizontalmente a lo largo de la superficie de la muestra. Algunos factores que determinan la magnitud de esta deflexión son: el coeficiente de fricción, la topografía de la superficie de la muestra, la dirección del movimiento del cantiléver, y la constante elástica lateral del cantiléver.

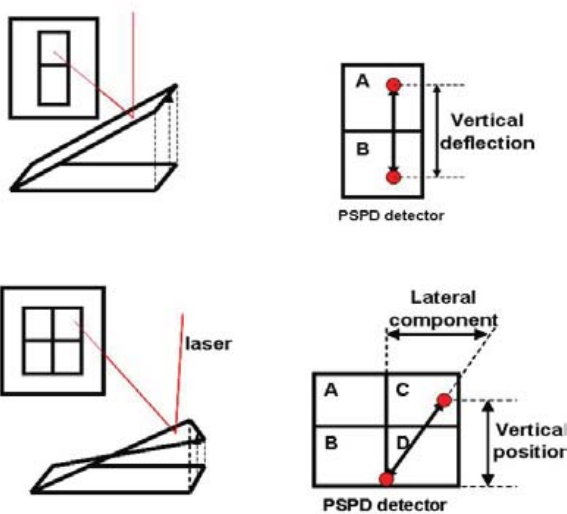


Figure 1. Ilustración esquemática de la posición del láser en el PSPD en el modo de operación AFM (superior) y LFM (inferior)

En la operación del LFM, el movimiento vertical y horizontal del cantiléver es rastreado mediante un detector foto sensible de posición (PSPD) que consiste de cuatro paneles (una celda cuadrangular), mostrado en la Figura 1. Para obtener la información topográfica de la superficie, se usa una señal "dúo-celda" del detector cuadrangular, resultante de la diferencia entre las celdas superiores (A+C) con las inferiores (B+D) (Ecuación 1), la cual es referida frecuentemente como señal "A-B".

$$\text{Información topográfica} = (A+C) - (B+D) \quad (\text{Ecuación 1})$$

Por otro lado, para obtener las características friccionales de la superficie, la señal LFM es obtenida de la diferencia entre las celdas de la derecha (A+B) con las de la izquierda (C+D) (Ecuación 2)

$$\text{Frictional information} = (A+B) - (C+D) \quad (\text{Equation 2})$$

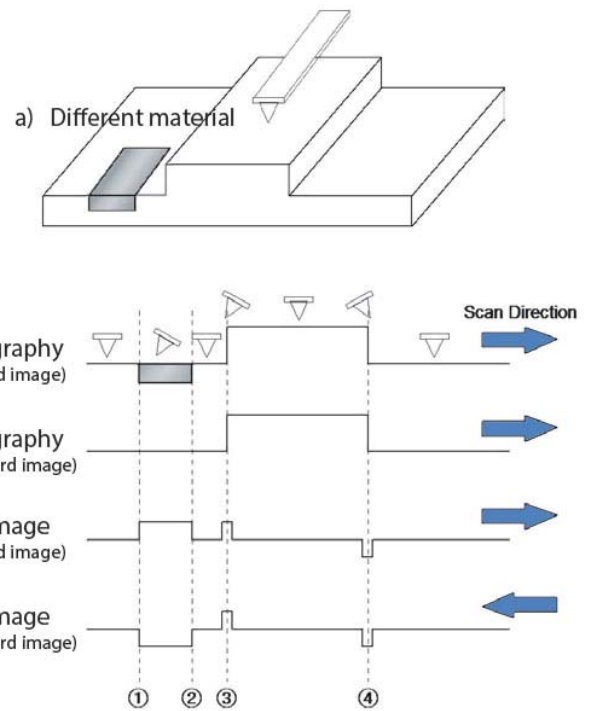


Figure 2. Ilustración esquemática de la muestra de interés, (b) Deflexión del cantiléver durante el escaneo, (c) Escaneo lineal de la señal topográfica; Escaneo lineal de la señal LFM en escaneo de izquierda a derecha (d) y de derecha a izquierda (e).

Para proveer una ilustración más directa de cómo trabaja el LFM, en la Figura 2 se muestra la ilustración esquemática de la deflexión del cantiléver mientras que el cantiléver escanea una superficie con diferentes dominios de fricción. La estructura superficial usada contiene un escalón elevado en el centro, y áreas lisas a los lados, con una región de mayor coeficiente friccional en el sector plano izquierdo (Figura 2a). En la Figura 2b se muestra la deflexión que experimenta el cantiléver al recorrer la superficie y al encontrarse con secciones topográficas, así como con dominios de fricción heterogéneos. En la Figura 2c se puede encontrar una línea representativa de la señal topográfica AFM. Aunque la información topográfica es la misma entre el punto 1 y el punto 2, en la señal LFM se puede notar una clara diferencia entre ellos (Figura 2d y 2e). El cantiléver se inclinará hacia la derecha al escanear de izquierda a derecha sobre esta región debido al incremento de fricción relativa, lo cual induce a un incremento en la señal LFM. Por otro lado, el cantiléver se inclinará hacia la izquierda cuando la dirección de escaneo sea invertida, y se podrá observar un decremento de la señal LFM. El poder del LFM está en su habilidad de identificar diferentes componentes dentro de una muestra relativamente plana, basándose en las características friccionales de la misma, lo cual permite al usuario obtener información adicional acerca de la muestra.

Proceso de adquisición de imagen AFM

Usando un Park NX10 AFM en condiciones ambientales, se seleccionaron y adquirieron imágenes de dos muestras. La primera muestra consistía de polímero depositado en un sustrato de vidrio; referida desde ahora como Muestra 1. La segunda muestra contenía grafeno en Si; referida desde ahora como Muestra 2. Las imágenes

de la Muestra 1 fueron adquiridas en LFM Mode usando una velocidad de escaneo de 1.0 Hz. Las imágenes de la Muestra 2 fueron adquiridas en LFM Mode y SThM Mode usando una velocidad de escaneo de 0.6 Hz. Para el modo LFM se usó un cantiléver NSC36-C (constante elástica nominal $k = 1 \text{ N/m}$). Para el modo SThM se usó un cantiléver NanoThermal-10 (constante elástica nominal $K = 0.25 \text{ N/m}$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Polímero en Vidrio

Para demostrar el rendimiento del modo LFM de Park AFM, primero adquirimos imágenes de la Muestra 1 como experimento de prueba, junto a la imagen de topografía, las imágenes LFM y sus correspondientes líneas representativas se muestran en la Figura 3. Las imágenes fueron adquiridas a un tamaño de pixel de 256×256 y un tamaño de escaneo de $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$. De la imagen topográfica AFM (Figura 3a) se pudo observar secciones circulares con diámetros de 1 a $2 \mu\text{m}$ y alturas de 20 a 200 nm dentro de la muestra. En la Figura 3a, se añadieron tres flechas rojas enumeradas como 1, 2, y 3 para una mejor ilustración. En términos de dimensiones, se midieron diámetros de $1.72 \mu\text{m}$, $1.41 \mu\text{m}$, y $1.33 \mu\text{m}$ para las secciones 1, 2, y 3. Las alturas de las tres secciones fueron de 50.1 nm , 158.2 nm , y 42.1 nm respectivamente. La distribución de dichas secciones es relativamente homogénea a lo largo de la muestra. Aparte de las secciones circulares, también pudimos observar ligeras variaciones de altura dentro del área de investigación, ej., $\Delta Z = 29.2 \text{ nm}$ entre los dos cursores triangulares de la Figura 3a.

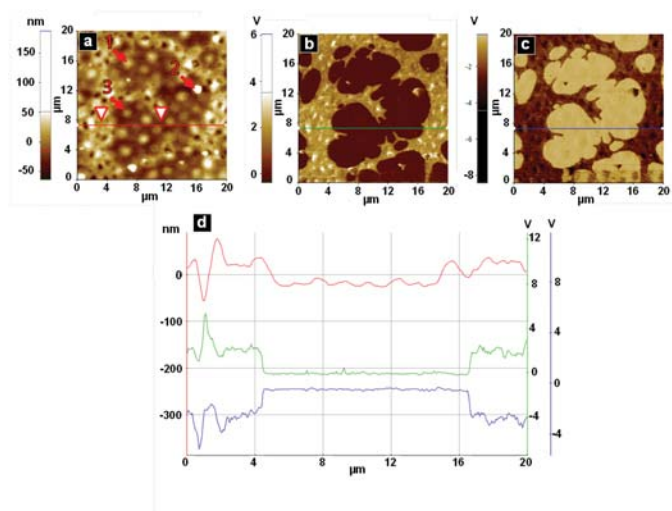


Figure 3. (a) Imagen topográfica, se añadieron flechas rojas para ilustrar mejor las secciones circulares; (b) Imagen de escaneo delantero LFM; (c) Imagen de escaneo trasero LFM; (d) gráfica representativa donde la línea roja representa el 3a, línea verde 3b, y línea azul 3c.

La imagen LFM delantera (Figura 3b) y trasera (Figura 3c) fueron capturadas al mismo tiempo que la imagen topográfica, imágenes a través de las cuales se pueden obtener las características friccionales de la muestra. Las imágenes LFM revelaron claramente

la heterogeneidad composicional de la muestra, y se observaron dos dominios con distintos coeficientes de fricción.

Con el fin de proveer una comparación más directa de la señal, a través del software XEI, se generaron perfiles de línea sobre la imagen topográfica (línea roja en la Figura 3a), la imagen delantera LFM (línea verde en la Figura 3b), y la imagen trasera LFM (línea verde en la Figura 3d), las cuales están representadas en la Figura 3d. De los perfiles de línea obtenidos del escaneo delantero LFM (línea verde en la Figura 3d) y escaneo trasero LFM (línea azul en la Figura 3d), podemos tener una idea cualitativa acerca de la característica friccional de la muestra. Seguidamente se observó una caída de la señal LFM durante el escaneo delantero (línea verde en la Figura 3d), indicando que el movimiento del cantiléver fue obstaculizado por el sustrato subyacente de la muestra debido a la fuerza de fricción. El cantiléver fue arrastrado por la superficie y eventualmente se dio una torsión de retroceso mientras se escaneaba de izquierda a derecha, la cual fue luego observada como un desvío negativo en la señal de deflexión lateral. Opuesto a esto, la señal LFM tuvo una desviación positiva durante el escaneo de retroceso (línea azul en la Figura 3d), la cual, nuevamente, es resultado del arrastre del cantiléver sobre la superficie provocando una mayor interacción friccional entre ambos. Como resultado, podemos afirmar que el coeficiente de fricción del área central es mayor comparado al de las áreas de alrededor.

Otro descubrimiento interesante aquí es que, aunque se observaron cambios drásticos en el trazo verde (LFM delantero) y en el trazo azul (LFM trasero), solo se observaron pequeñas variaciones de altura en el trazo rojo (topografía). Estos resultados demostraron la fortaleza del LFM para identificar diferentes componentes de una muestra, basándose en las propiedades friccionales, aun cuando no se observan diferencias significativas en los datos topográficos.

Grafeno en Si

Después de demostrar la operación del LFM con la Muestra 1, repetimos las mediciones LFM con la Muestra 2 para examinar la diferencia en las características friccionales entre el grafeno y el Si. También realizamos la adquisición de imagen SThM para estudiar las propiedades térmicas de los dos materiales. Las imágenes fueron adquiridas con un tamaño de pixel de 256×256 y un tamaño de escaneo de $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$.

En la Figura 4a, se muestra la topografía de la Muestra 2. Como se puede observar en la línea punteada blanca, los límites entre el grafeno y el Si son notables. Un perfil de línea representativo fue graficado a lo largo de la línea roja trazada en la Figura 4a y es mostrado en la Figura 4d (trazo rojo); se obtuvo un ΔZ de $\sim 5 \text{ nm}$ entre el grafeno y el Si. A través de la imagen LFM en la Figura 4b, los dos materiales fueron claramente diferenciados. Del perfil de línea (trazo verde en la Figura 4d) de la señal LFM, se observó un

mayor coeficiente de fricción para el Si comparado al del grafeno, deducido por el desvío hacia abajo de la señal LFM al pasar del Si al grafeno. De acuerdo a la previa lectura, el coeficiente de fricción nominal del grafeno es de 0.038, mientras que el del Si es de 0.29. Nuestros resultados LFM concuerdan con nuestros previos resultados. Más aun, para obtener mayor información acerca las propiedades térmicas de los dos materiales, se realizó el SThM; en la Figura 4c se muestra la imagen resultante de error SThM y en la Figura 4d se muestra un perfil de línea representativo (trazo azul). Se observó un mayor error SThM en el Si a comparación del grafeno, lo cual indica una mayor conductividad térmica para el grafeno a comparación del Si.

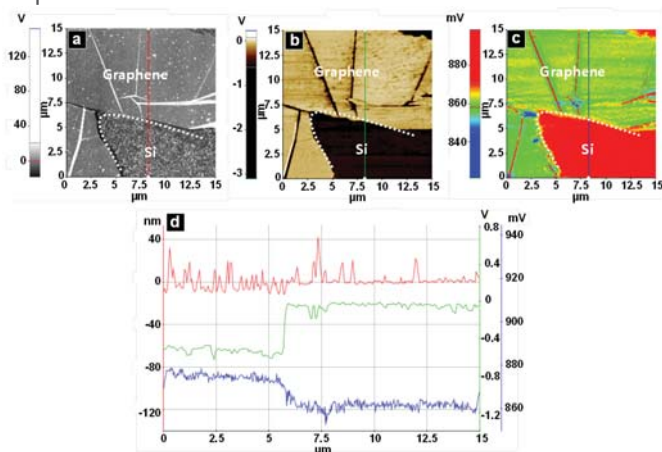


Figure 4. (a) Imagen topográfica; (b) Imagen LFM y (c) Imagen SThM de la Muestra 2 (grafeno en Si); (d) Perfil de línea graficados sobre la línea roja de la Figura 4ª, línea verde en 4b, y línea azul en 4c.

CONCLUSIONES

Aquí demostramos la funcionalidad del LFM para diferenciar las variaciones composicionales de una superficie, esto basado en las diferencias de propiedades friccionales del material. Implementado con adquisición de imagen Contact Mode AFM, esta técnica permite la caracterización a nanoescala de los dominios friccionales de una muestra. La fortaleza del LFM es demostrada primeramente en la Muestra 1, donde los dos materiales (polímero y vidrio) de la muestra no eran fácilmente distinguibles vistas desde la imagen de topografía. En las imágenes LFM, los dos dominios fueron claramente distinguidos mediante la diferencia de sus coeficientes de fricción. Luego, aplicamos el LFM y SThM para examinar las propiedades de fricción y las propiedades térmicas de la Muestra 2,

la cual consistía de grafeno en Si. Los resultados cualitativos muestran que el grafeno tiene un menor coeficiente de fricción y una mayor conductividad térmica comparada a la del Si. En conclusión, el LFM ya ha encontrado un amplio rango de aplicaciones en el campo de medición friccional a nanoescala, y continuará facilitando el desarrollo de muchas tecnologías existentes.

REFERENCES

1. Mate, C. M., McClelland, G. M., Erlandsson, R., & Chiang, S., Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 59, 1942.
2. Sheiko, S. S. Imaging of polymers using scanning force microscopy: from superstructures to individual molecules. *New Developments in Polymer Analytics II*. Springer Berlin Heidelberg, 2000. 61-174.
3. Perry, S. S. Scanning probe microscopy measurements of friction. *MRS bulletin*, 2004, 29, 478-483.
4. Perry, S. S., & Tysoe, W. T. *Frontiers of fundamental tribological research*. Tribology Letters, 2005, 19, 151-161.
5. Munz, M., Schulz, E., & Sturm, H., Use of scanning force microscopy studies with combined friction, stiffness and thermal diffusivity contrasts for microscopic characterization of automotive brake pads. *Surface and interface analysis*, 2002, 33, 100-107.
6. aczkowska, J., Montenegro, R., Budkowski, A., Landfester, K., Bernasik, A., Rysz, J., & Czuba, P., Structure evolution in layers of polymer blend nanoparticles. *Langmuir*, 2007, 23, 7235-7240.
7. Sun, S., Chong, K. S., Leggett, G. J., Photopatterning of self-assembled monolayers at 244 nm and applications to the fabrication of functional microstructures and nanostructures. *Nanotechnology*, 2005, 16, 1798.
8. Shin, Y. J., Stromberg, R., Nay, R., Huang, H., Wee, A. T., Yang, H., & Bhatia, C. S., Frictional characteristics of exfoliated and epitaxial graphene. *Carbon*, 2011, 49, 4070-4073.
9. Deng, K., Ko, W. H., A study of static friction between silicon and silicon compounds. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 1992, 2, 14.

For more information, please visit: www.parksystems.com

3040 Olcott St. Santa, Clara CA 95054

inquiry@parksystems.com,

+1 408-986-1110

Park
SYSTEMS