

Новые возможности АСМ производства NT-MDT СИ: однопроходные электростатические измерения

Сергей Магонов, NT-MDT Development



Многочастотные измерения

- Широкий частотный диапазон
До 5МГц для фотодетектора
3 синхродетектора
- Амплитудно- и Фазово-модуляционное детектирование электростатических взаимодействий зонд-образец
- Одновременные измерения
Рельеф
Поверхностный потенциал (КЗСМ)
Диэлектрический отклик

ОДНОПРОХОДНЫЕ МНОГООЧАСТОТНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Продвинутое исследование поверхностного потенциала и диэлектрического отклика проводилось с использованием однопроходной методики измерений на атомно-силовом микроскопе (АСМ) компании NT-MDT Спектрум Инструментс, оснащенный контроллером РХ, позволяющим проводить многочастотные АСМ исследования. Высокоточные измерения локальных электриче-

ских свойств, с пространственным разрешением в несколько нанометров, были реализованы на практике путем фазово-модуляционного детектирования градиента электростатической силы. Обоснованность этого подхода продемонстрирована на примере нескольких различных типов образцов: самосборки фторалканов и полимеров (см. пример применений 082 [1]).

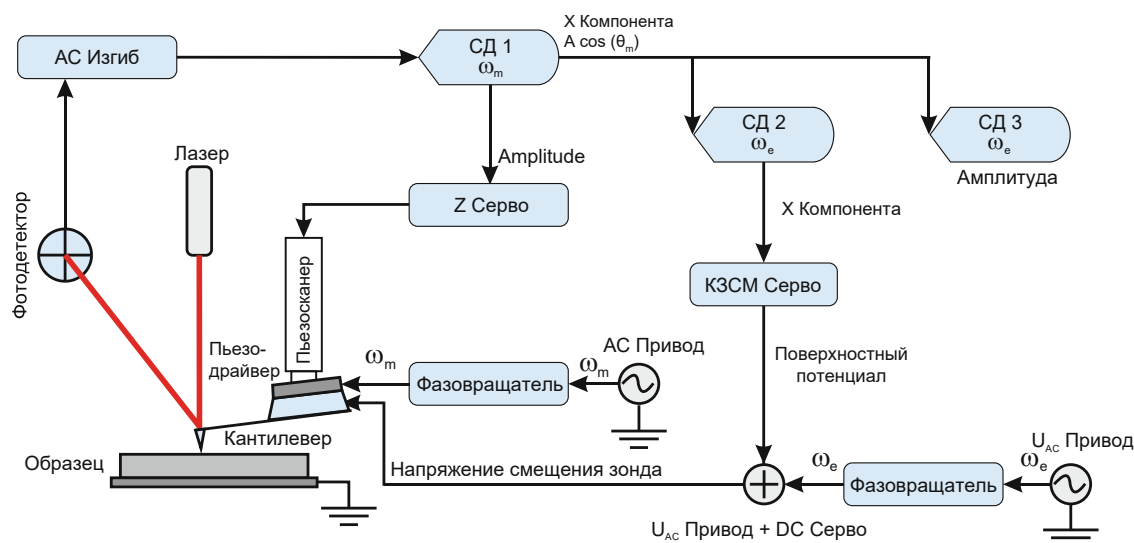


Рис. 1. Схема многочастотного детектирования с использованием контроллера РХ, содержащего 3 СД

Полученные результаты доказали полезность использования поверхностного потенциала (ПП) и диэлектрического отклика для картирования состава неоднородных материалов. Вопросы количественных исследований поверхностного по-

тенциала также обсуждаются в полном примере применений [1], в котором также представлен новый подход к извлечению значений диэлектрической проницаемости из данных АСМ.

Для электрических исследований на основе АСМ зонд обычно покрыт металлическим слоем, который позволяет обнаруживать электростатические силовые взаимодействия с образцом. Разделение механической и электростатической сил необходимо для надежного измерения электрических

свойств образца. На Рис. 1 показано, как эта проблема решается в однопроходном многочастотном АСМ приборе, который используется для фазово-модуляционного детектирования поверхностного потенциала и локального диэлектрического отклика.

ФАЗОВО-МОДУЛЯЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАДИЕНТА СИЛЫ

Стационарные решения асимптотического уравнения, описывающего силовые взаимодействия между колеблющимся зондом и образцом, обе-

спечивают взаимосвязь между параметрами зонда (амплитуда A , фаза θ , положение Z_c) и действующей силой F_z ($\cos\theta \sim F_z$).

$$\cos \theta = -\frac{2}{N} \int_0^{\pi} F_z (Z_c + A \cos y) \cos y dy$$

В предположении малой амплитуды $\cos\theta$ пропорционален градиенту силы.

$$\cos \theta \approx \frac{\pi A}{N} \left. \frac{\partial F(z)}{\partial z} \right|_{z=Z_c}$$

Однако мы выходим за рамки этого предположения, выражая интеграл в его простой замкнутой форме [2].

ОТСУТСТВИЕ ВЗАИМОВЛИЯНИЯ РЕЛЬЕФА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ

Адсорбаты $F_{14}H_{20}$ на кремнии дают различимый контраст, который виден на изображении ПП (Рис. 2). Отрицательный потенциальный контраст наблюдается только для агрегатов, в то время как мелкие частицы не визуализируются на отображении ПП. Отсутствие мелких частиц на изображении ПП является сильным признаком отсутствия заметных перекрестных наводок между механическими и электростатическими силами в однопроходном режиме работы. На изображении диэлектрического отклика видны одни и те же частицы и домены $F_{14}H_{20}$; что ожидаемо, поскольку любой материал между двумя электродами изменит градиент емкости.

Отметим, что для молекулярных систем с диполями их ПП связан с напряженностью поля и ориентацией диполей (μ) по формуле Гельмгольца.

$$V = -\frac{(\varphi_{sample} - \varphi_{tip})}{e} + \frac{\mu}{A\epsilon\epsilon_0}$$

A = Площадь поверхности на молекулу

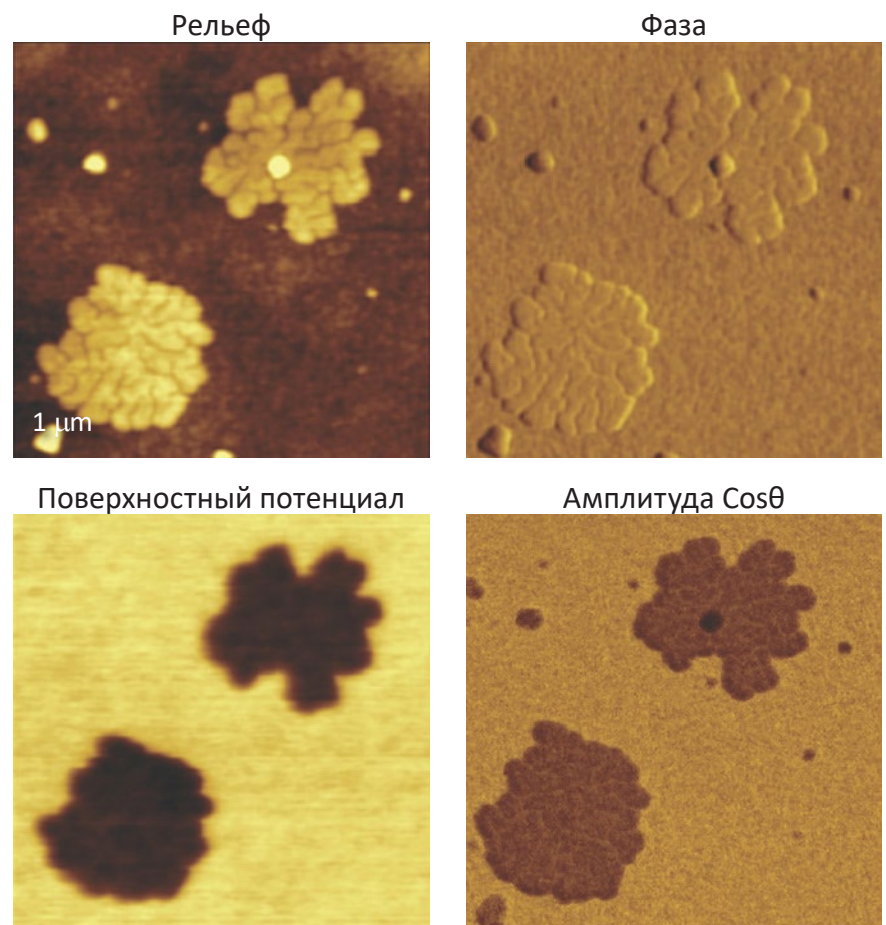


Рис. 2. Изображения рельефа, фазового контраста, ПП и диэлектрического отклика (амплитуды $2\omega_{elec}$ гармоники $\cos\theta$) самосборки $F_{14}H_{20}$ на кремниевой подложке, полученные с помощью комбинации однопроходной КЗСМ и диэлектрических измерений

СРАВНЕНИЕ ОДНОПРОХОДНЫХ И ДВУХПРОХОДНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Сравнение измерений ПП, выполненных с помощью однопроходного метода КЗСМ-ФМ (где ФМ - фазовая модуляция градиентом электростатической силы) и двухпроходного метода, было выполнено с помощью агрегатов $F_{14}H_{20}$ на слюде. Сначала мы исследовали местоположение образца с однократным проходом КЗСМ-ФМ, а затем провели двухпроходные исследования с использованием положительных (+40 нм) и отрицательных (-30 нм, -40 нм) высот относительно среднего положения зонда.

Разница ПП между самосборками $F_{14}H_{20}$ и прилегающими открытыми участками подложки составляла приблизительно -1,4 В на снимке КЗСМ-ФМ и только около -0,8 В на двухпроходном изображении с подъемом -40 нм. Сравнение значений ПП, полученных в однопроходном и двухпроходном режимах, показывает, что однопроходный метод является предпочтительным для исследований КЗСМ.

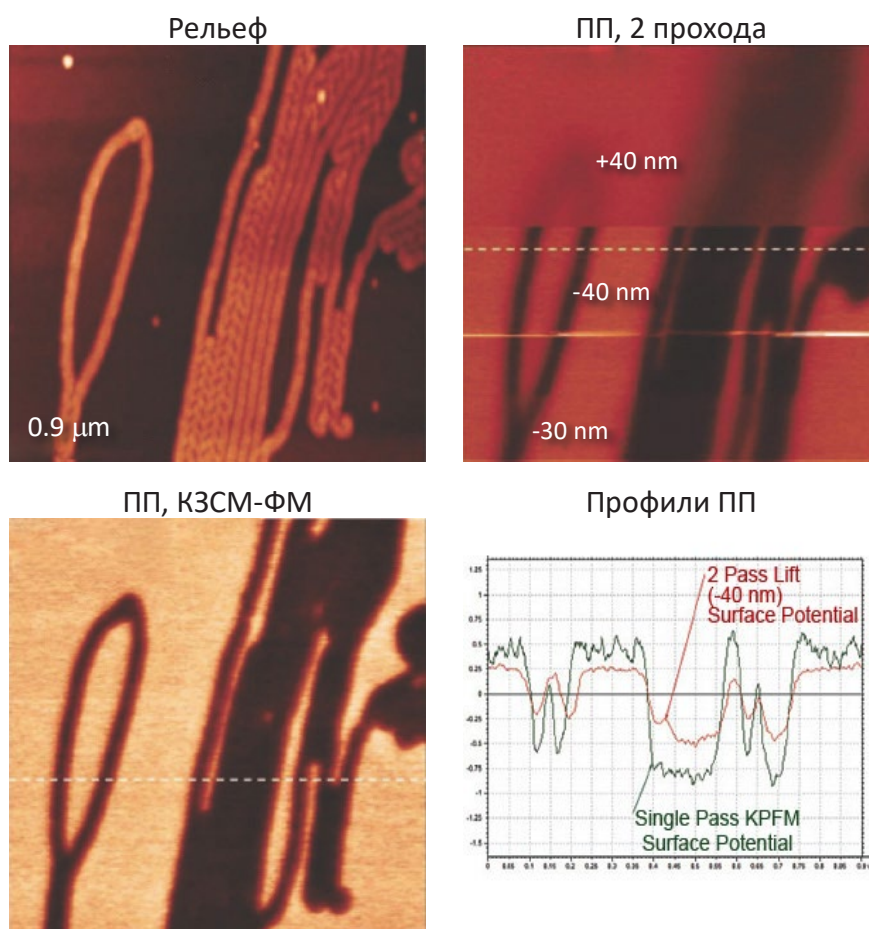


Рис. 3. Сравнение однопроходных и двухпроходных измерений ПП

ВЫСОКАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАЗРЕШЕНИЕ

Высокая чувствительность и пространственное разрешение могут быть достигнуты в однопроходных исследованиях КЗСМ-ФМ, как показано на изображениях самосборки $F_{14}H_{20}$ на графите. На крупномасштабном изображении рельефа показаны плоские чешуйки и многочисленные капли, рассеянные между ними. Участки открытой подложки видны как яркие пятна на изображении ПП. С адсорбатами $F_{14}H_{20}$ на графите образуются первые слои молекул, которые ориентированы параллельно подложке и образуют ламеллярные

структуры шириной 6-8 нм. Молекулярные диполи в этих слоях также преимущественно ориентированы параллельно поверхности. На изображениях рельефа с высоким разрешением и ПП (80×80 нм) были обнаружены ламеллярные рисунки с высотой гофра в диапазоне 300 пм и изменениями потенциала в диапазоне 10-20 мВ. Пространственное разрешение этих изображений, составляет около нескольких нм, судя по ширине темных полос. Характер наноразмерных изменений ПП находится в процессе дальнейшего изучения.

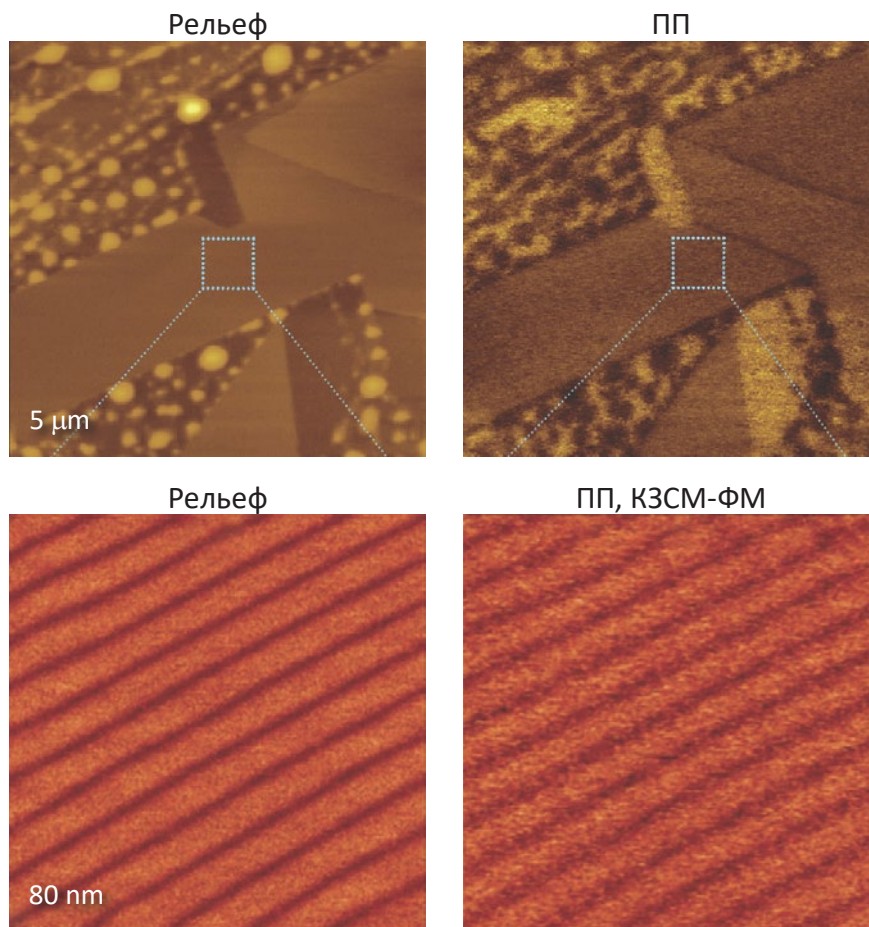


Рис. 3. Сравнение однопроходных и двухпроходных измерений ПП

КАРТИРОВАНИЕ СОСТАВА С ПРИМЕНЕНИЕМ АСМ И КОНФОКАЛЬНЫХ РАМАНОВСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования морфологического поведения смеси PS/PVAC (полистирол/поливинилацетат) при различных температурах, в парах метанола, а также предыдущие измерения диэлектриков показывают, что домены обогащены PVAC, тогда как матрица преимущественно состоит из PS. Это предположение находит решительную поддержку в конфокальных рамановских и АСМ исследованиях. Рамановские спектры отдельных полимерных компонентов показывают, что наиболее выраженные полосы PS ($\sim 1018 \text{ см}^{-1}$) и PVAC ($\sim 2959 \text{ см}^{-1}$) расположены в разных частях колебательного спектра. Таким образом, эти полосы могут быть использованы для идентификации этих компонентов в смеси. Высота изображения одного участка пленки PS/PVAC показана вместе с картами интенсивности самых сильных полос PVAC и PS. Эти данные однозначно указывают на принадлежность сферических доменов PVAC, а матрицы - PS.

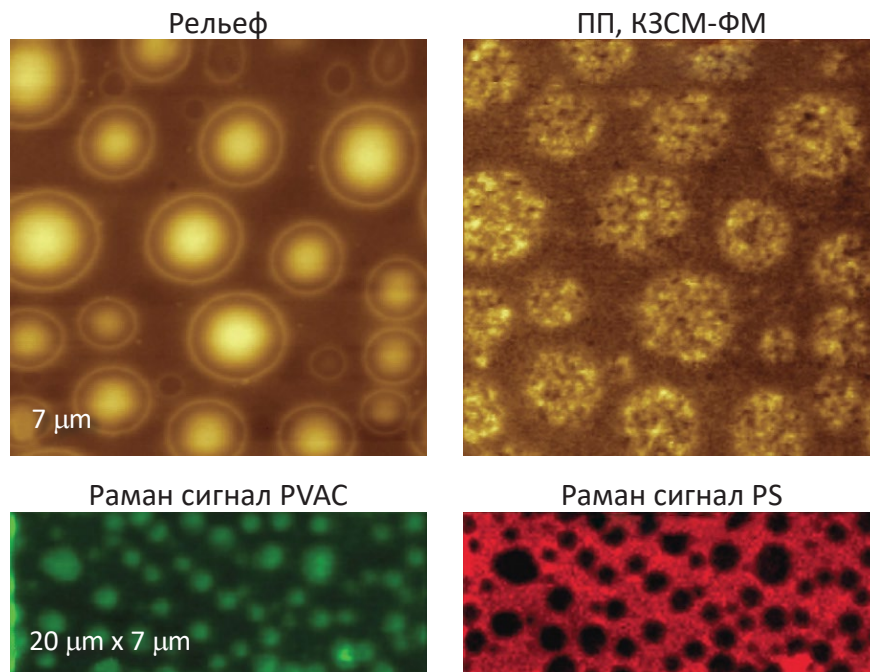


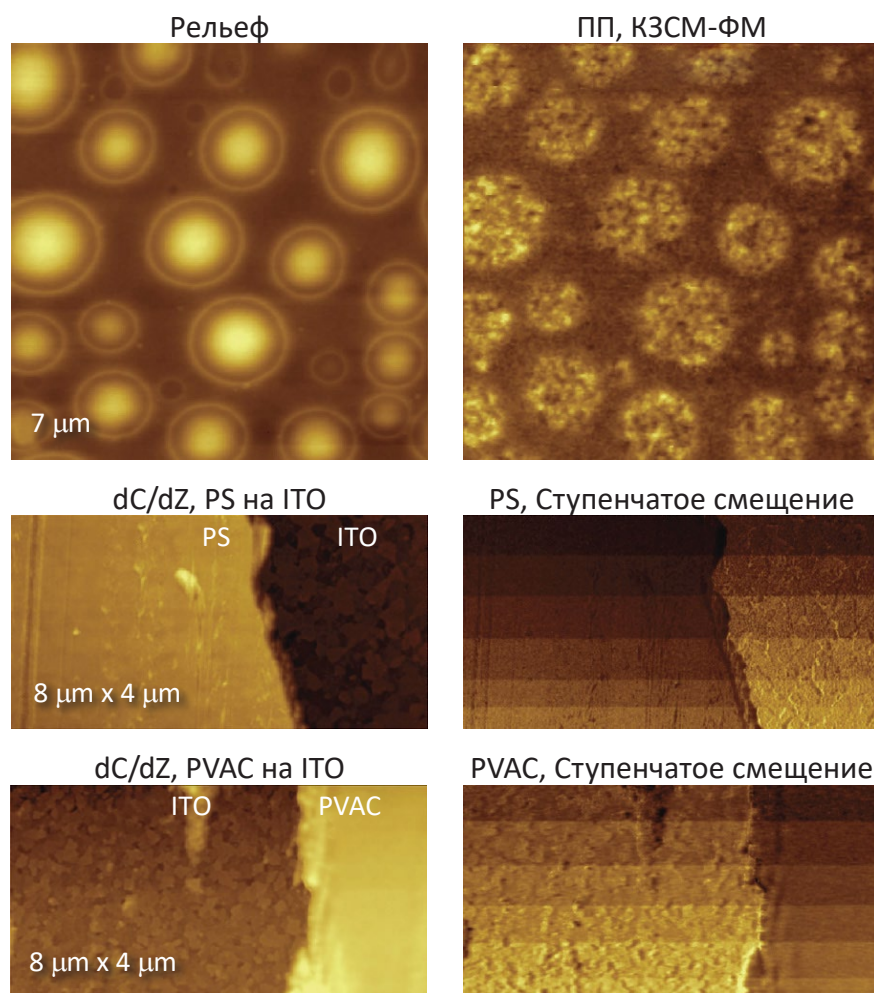
Рис. 5. Картирование состава смеси PS/PVAC

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА

Многочастотные измерения обеспечивают несколько способов обнаружения изменений градиента емкости, которые связаны с локальными диэлектрическими свойствами. Сравнение рельефа и изображений dC/dZ смеси PS-PVAC показывает, что картина диэлектрического отклика является довольно сложной и, в отличие от этого, отличается от карты потенциального бинарного контраста поверхности этой смеси, показанной выше. При разработке количественных диэлектрических измерений мы исследовали амплитуду $\cos\theta$ на двухэлементных изображениях чистого полистирола и чистых пленок PVAC на стекле ITO. Эти измерения были выполнены в условиях окружающей среды на краях пленки, показанных справа. Контраст $\cos\theta$ подчиняется ожидаемой квадратичной зависимости от стимулирующего напряжения, но извлечение данных диэлектрической проницаемости (ϵ_r) из этих результатов не является тривиальным из-за их сложной взаимосвязи, обычно выражаемой как:

$$Amp \cos \theta_{2\omega_{elec}} = f\left(\frac{h}{\epsilon_r}\right)$$

где h - толщина полимерной пленки. Анализ данных амплитуды \cos проводился с использованием точного выражения.



Полученные значения ϵ_r для этих пленок находились в диапазоне (1.5-3) с диэлектрической проницаемостью PVAC в ~1.4 раза выше, чем у пленки PS [3]. Изменения диэлектрической проницаемости ожидаются вблизи температуры стеклования полимеров. В этом случае следует учитывать связь между амплитудой и фазой сигнала $\cos\theta$ и комплексной диэлектрической проницаемостью.

ССЫЛКИ

1. Single-Pass Measurements in Atomic Force Microscopy: Kelvin Force Microscopy and Local Dielectric Studies. NT-MDT White Paper, 2012.
2. S. Belikov, and S. Magonov "Classification of Dynamic Atomic Force Microscopy Control Modes Based on Asymptotic Nonlinear Mechanics" Proceedings American Control Society, St. Louis, 979-985, 2009. DOI: 10.1109/ACC.2009.5160048
3. S. Belikov, J. Alexander, S. Magonov, and I. Yermolenko "Atomic force microscopy control system for electrostatic measurements based on mechanical and electrical modulation" Amer. Control Conf. 2012. DOI: 10.1109/ACC.2012.6315167