

ЗОНДОВЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В НАНОМАСШТАБЕ

С. О. Абетковская¹, З. Римуза², С. А. Чижик¹

¹*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь*

²*Институт микромеханики и фотоники Варшавского политехнического университета, г. Варшава, Польша*

Создание сканирующего термического микроскопа (СТеМ) дало возможность измерения распределения поверхностной температуры и контраста при помощи термического зонда. СТеМ применяют для получения комплементарной карты теплопроводности и термической диффузионной карты образца [1]. Изменение температуры используется для обеспечения полуколичественного определения свойств таких частиц, для которых температура плавления ниже температуры поверхности образца [2].

Метод СТеМ использует специальный наноразмерный термический зонд с резистивным элементом. В качестве такого зонда могут применяться металлические проволоки толщиной 30–500 нм, одиночные транзисторы, полупроводниковый лазер с вертикальным резонатором и поверхностным излучением. Этот режим открыл перспективные возможности изучения термических и оптических свойств как целой структуры, так и одиночной молекулы. Открыто явление переноса энергии и способ определения переноса тепла на наномасштабном уровне [3]. Существует два режима картографирования термических свойств образца: микроскопия температурного контраста и микроскопия контраста теплопроводности [4, 5].

Микроскопия температурного контраста позволяет получить распределение температуры по поверхности образца. В этом режиме резистивный элемент используется как резистивный термометр. Температура термического зонда изменяется во время сканирования поверхности образца на соответствующую температуру образца. Изменение температуры нити Волластона зонда приводит к изменению ее сопротивления. Пропуская через зонд постоянный ток и измеряя сопротивление, получают температуру очень малой области. Вначале зонд приводится в термическое равновесие с поверхностью образца, и его сопротивление постоянно. При этом потенциометр регулируется таким образом, чтобы измеряемая разность потенциалов была равна нулю. Во время сканирования поверхности образца температура зонда изменяется. Соответствующее изменение сопротивления зонда изменит разность потенциалов [6, 7].

В микроскопии контраста теплопроводности резистивный элемент используется как резистивный нагреватель. К острию зонда подводится некоторое количество теплоты, необходимое для поддержания посредством обратной связи заданной начальной постоянной температуры зонда. Зонд, нагретый до температуры, значительно большей температуры образца, приводится в контакт с исследуемой поверхностью. В результате зонд охлаждается. Система обратной связи реагирует на изменение температуры зонда изменением напряжения и устанавливает первоначальное сопротивление (или температуру) зонда [6, 8].

Локальный термический анализ. После получения изображений термической микроскопии можно выполнить дополнительный анализ термических свойств поверхности на ее локальных участках площадью в несколько квадратных нанометров. Существует два метода локального термического анализа поверхности: микротермомеханический анализ и микромодулированный дифференциальный термический анализ [1, 4–12].

При микротермомеханическом анализе зонд приводится в контакт с образцом в выбранной точке поверхности и температура зонда линейно увеличивается в течение

некоторого времени; получают калориметрический сигнал. Одновременно измеряют отклонение консоли зонда, который внедряется в поверхность образца по мере нагревания и размягчения его поверхности. Это дает аналог термомеханического анализа в микромасштабе.

В микромодулированном дифференциальном термическом анализе на постоянное увеличение температуры зонда накладывается синусоидальная модуляция.

Таким образом, при локальном термическом анализе получают четыре сигнала: термомеханический отклик (изгиб консоли зонда), усредненную дифференциальную мощность (дифференциальный термический анализ), амплитуда и фаза от амплитудной модуляции дифференциального термического сигнала.

Методики определения физико-механических свойств молекулярно тонких пленок при воздействии температуры

Необходимость определения триботехнических характеристик полимерных пленок возникает в связи с актуальным сейчас изготовлением триботехнических материалов на основе полимеров. В процессе трения трущиеся поверхности нагреваются, и свойства полимерных пленок могут существенно изменяться, вплоть до фазового перехода. При изготовлении деталей узлов трения применимость трибополимеров определяется их термоустойкостью.

Определение адгезионных свойств полимеров необходимо при использовании антиадгезионных средств в методе контактного микроформования, поскольку к антиадгезионному средству предъявляются требования в связи с обеспечением легкого съема отвержденного изделия с формы, неприлипания к изделию и др.

Методики базируются на методе атомно-силовой микроскопии (АСМ) с применением термической ячейки для нагревания исследуемого образца и включают: измерение сил адгезии, сил и коэффициента трения между АСМ-зондом и материалом, модуля упругости образца, его поверхностной энергии в заданном диапазоне температур.

Термические условия исследований в настоящей работе создавались с помощью термической миниатюрной ячейки со стабилизированными условиями нагрева. Методом силовой спектроскопии определяли значения модуля упругости и силы адгезии между поверхностью зонда и образца. Для расчета сил трения по значению величины угла кручения консоли при сканировании в прямом и обратном направлениях использовали метод АСМ в режиме двухпроходного сканирования [13, 14]. В основу разработанных алгоритмов и методик экспериментальных измерений были положены процедуры АСМ [15].

Термическая ячейка для атомно-силового микроскопа

Термическая ячейка представляет собой нагревательный элемент, расположенный в изолированном стакане. Ячейка соединена с автономным пультом управления температурными режимами. Он позволяет задавать температуру нагревания элемента в термической ячейке в диапазоне температур 30–150 °С с точностью до 0,1 °С. Термическая ячейка предназначена для нагревания образцов материалов при их исследовании с помощью АСМ и устанавливается в прибор на столик для образцов. Исследуемый образец устанавливают на нагревательном элементе ячейки.

Определение модуля упругости и сил адгезии при воздействии температуры

Для определения модуля упругости и силы адгезии используется функция силовой спектроскопии (в статическом и динамическом вариантах). Силовая спектроскопия в точке основана на измерении зависимости расстояния между зондом и поверхностью и значения нагрузки зонда на поверхность образца. При этом регистрируют процесс вдавливания зонда в виде диаграммы «нагрузка на зонд – глубина вдавливания».

Исследование формы такой кривой позволяет получить информацию об упругих, вязкоупругих и реологических свойствах поверхности.

На рис. 1 представлены зависимости модуля Юнга образцов резистивных покрытий для микроэлектромеханических систем (МЭМС) при нагревании. Образцы представляют собой слои полиметилметакрилата на кремниевой подложке.

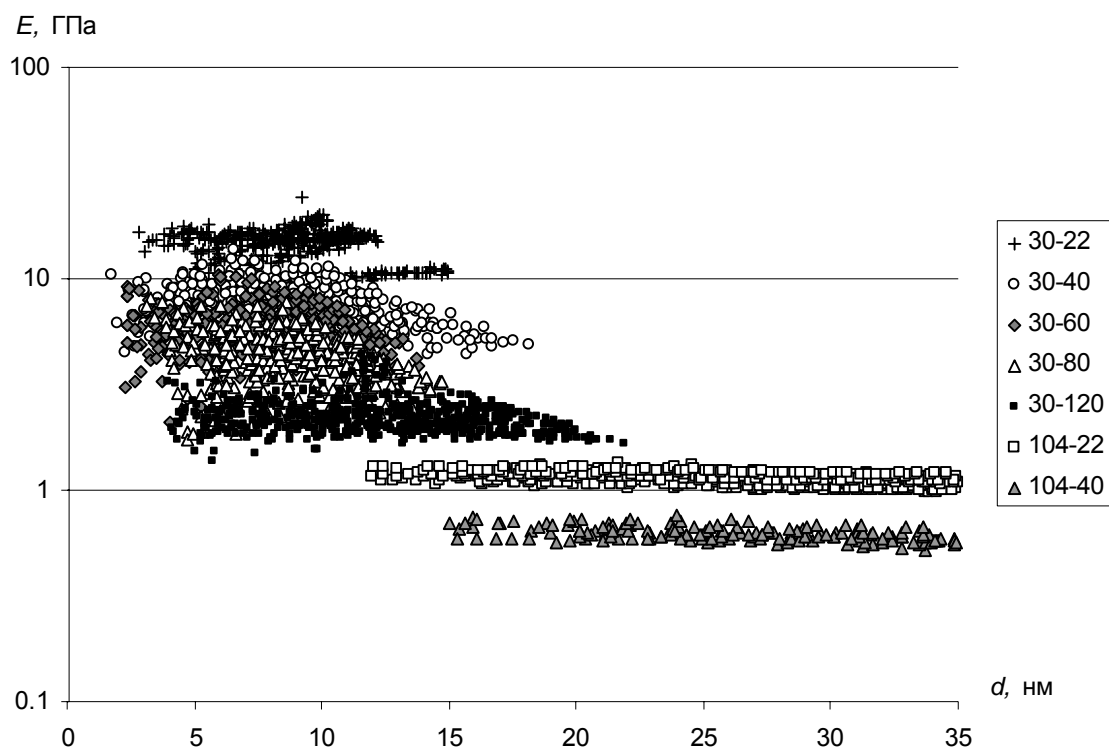


Рис. 1. Зависимость модуля Юнга резистивных покрытий от глубины их деформирования зондом при нагреве: 30-22 – покрытие толщиной 30 нм при температуре 22 °С; 30-40 – при температуре 40 °С; 30-60 – при 60 °С; 30-80 – при 80 °С; 30-120 – при 120 °С; 104-22 – покрытие толщиной 104 нм при температуре 22 °С; 104-40 – при 40 °С

Отмечено существенное снижение значения упругих свойств материала покрытия при его нагревании. Значения модулей Юнга покрытия толщиной 30 нм составили: 10–30 ГПа при комнатной температуре (около 22 °С), 5–12 ГПа при температуре нагревания термической ячейки 40 °С, 4–10 ГПа при 60 °С, 3–8 ГПа при 80 °С, 2–3 ГПа при 120 °С. Покрытие толщиной 104 нм измеряли при комнатной температуре и при нагреве до 40 °С. Для данного покрытия значения модуля Юнга составили 1–1,3 ГПа и 0,5–0,7 ГПа, соответственно. При расчете модуля Юнга по результатам измерений применяли модель Герца для контакта сферы и плоскости [16, 17].

Определение силы и коэффициента трения при воздействии температуры

Оценка силы и коэффициента трения материалов с использованием АСМ основана на измерении угла закручивания консоли зонда, используемого в АСМ, вокруг своей оси под действием сил трения острия с поверхностью материала. Определение величины угла закручивания позволяет рассчитать силу и коэффициент трения при дополнительной калибровке величины изгиба консоли в единицах силы.

Размер индентора задает масштаб исследований посредством площади контакта (микро- или наномасштабная площадка контакта).

При сканировании зондом поверхности образца в прямом и обратном направлении консоль испытывает закручивание под действием сил трения зонда с поверхностью. Разность величин угла закручивания, измеренного в прямом и обратном направлении движения зонда определяет величину силы трения зонда при контакте с поверхностью. Тогда коэффициент трения определяется по следующей формуле:

$$f = \frac{dZ \cdot r \cdot G \cdot t^3 w}{L^2 s \cdot k \cdot Def}$$

На рис. 2 приведены результаты измерения коэффициента трения резистивных покрытий при нагреве термической ячейки. Значения коэффициентов трения сравнивались при близких значениях контактного давления между острием зонда и образцом в процессе измерений. Различие во фрикционном поведении тонкого (толщиной 1,8) и более толстого покрытия (30 нм) может объясняться структурирующим влиянием подложки и термоизменением упругих свойств полимерного материала, включая фазовые переходы.

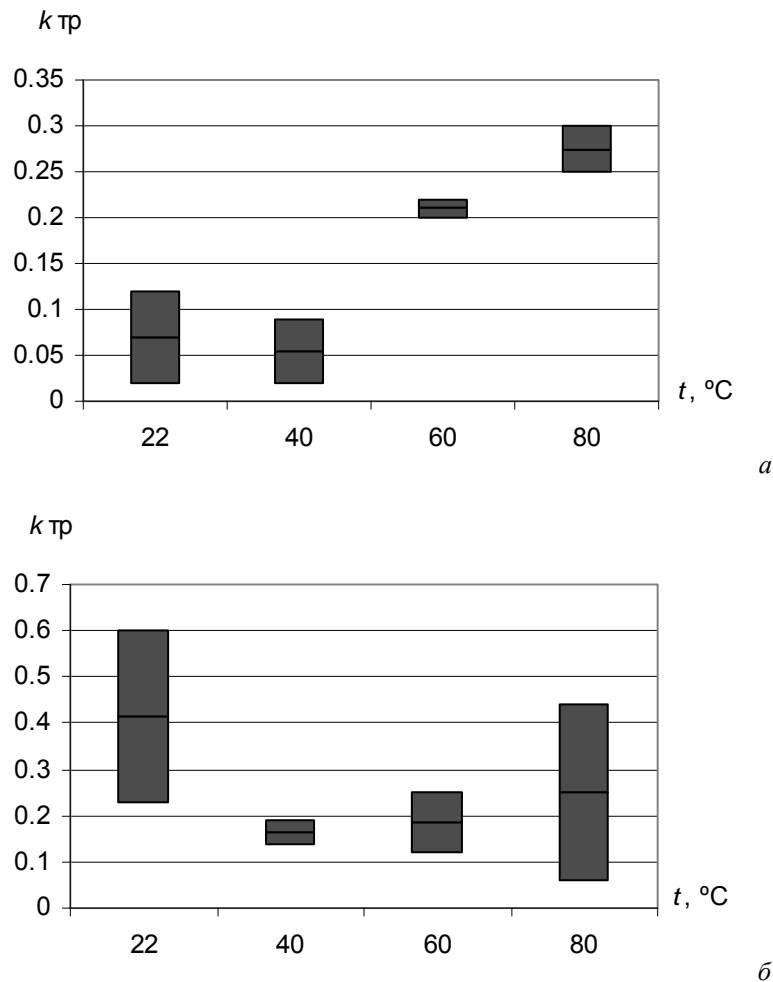


Рис. 2. Коэффициенты трения покрытий полиметилметакрилата на кремнии при нагреве термоэлемента под образцами до 80 °С: а) при толщине покрытия 1,8 нм; б) при толщине покрытия 30 нм

Заключение

В связи с использованием в микроэлектромеханических системах триботехнических материалов на основе полимеров возникает необходимость определения термомеханических характеристик пленок с толщинами в нанометровом диапазоне. В процессе трения поверхности нагреваются, и свойства полимерных пленок могут существенно изменяться. Методы сканирующей зондовой микроскопии позволяют решать задачи установления влияния нанометровых толщин покрытий на их термомеханические свойства при нано- и микроразмерных площадках контакта. Таким образом, оценены изменения модуля Юнга полимерных резистивных покрытий толщинами 30 и 104 нм при нагреве от 22 до 120 °С, а также коэффициента трения покрытий толщинами 1,8 и 30 нм при нагреве до 80 °С.

Обозначения

dZ – горизонтальное смещение сигнала лазера, снимаемого с консоли зонда, вызванное ее кручением, нм; G – модуль сдвига для материала, из которого изготовлена консоль зонда, Па; L – длина консоли зонда, м; t – толщина консоли зонда, м; w – ширина консоли зонда, м; k – изгибная жесткость консоли зонда, Н/м; Def – нормальное отклонение консоли зонда, нм.

Литература

1. Nakabeppu O. Microscale Thermal Measurement by Scanning Thermal Microscopy // *Calorimetry and Thermal Analysis*. 2001. V. 28, No. 1. P. 18–28.
2. Antoniow J.-S., Chirtoc M., Trannoy N. et al. Scanning thermal microscopy based on a modified atomic force microscope combined with pyroelectric detection // *J. Phys. IV France*. 2005. V. 125. P. 113–116.
3. Majumdar A., Luo K., Shi Z. et al. Scanning thermal microscopy at nanometer scales: a new frontier in experimental heat transfer // *Experimental Heat Transfer*. 1996. V. 9. Is. 2. P. 83–103.
4. Häßler R., Mühlen E. An introduction to mTATM and its application to the study of interfaces // *Thermochimica Acta*. 2000. V. 361. P. 113–120.
5. Reading M., Price D.M., Pollock H.M. et al. Recent progress in microthermal analysis // *American Laboratory*. 1999. V. 31, No. 1. P. 13–16.
6. Lever T.J., Price D.M. Using microthermal analysis to characterize the nanoworld // *American Laboratory*. 1998. Vol. 30, No. 16. P. 15–18.
7. Price D.M., Reading M., Caswell A. et al. Micro-thermal analysis: a new form of analytical microscopy // *Microscopy and analysis*. 1998. V. 65. P. 17–19.
8. Reading M., Hourston D.J., Song Mo et al. Thermal analysis for the 21st century // *American laboratory*. 1998. V. 30, No. 1. P. 13–17.
9. Scanning Thermal Microscopy (SThM) [Electronic resource] / Park Systems Corp. 2008. Mode of access: http://www.parkafm.com/AFM_guide/spm_modes_10.php?id=1190#. Date of access: 15.05.2012.
10. Гречихин Л.И. Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства Минск: Технопринт, 2004. 308 с.
11. Нанотехнологии: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. В.В. Лучинина, Ю.М. Таирова. М.: Физматлит, 2006. 552 с.
12. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П.А. Аливисатоса. М.: Мир, 2002. 291 с.
13. Hartmann U. An Elementary introduction to atomic force microscopy and related methods. Saarbrücken (Germany): Institute of Experimental Physics, University of Saarbrücken, 1997. 57 p.
14. Экспериментальный комплекс для определения адгезионных и реологических характеристик вязкоупругих полимерных нанокомпозитов, тонких пленок и биологических клеток при совмещении функций сканирующей зондовой и оптической микроскопии. руководство по эксплуатации. Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2008. 27 с.
15. Springer Handbook of Nanotechnology / Ed. By B. Bhushan. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 2004. 1222 p.
16. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия. М.: Мир, 1989. 510 с.
17. Свириденко А.И., Чижик С.А., Петроковец М.И. Механика дискретного фрикционного контакта. Минск: Навука і тэхніка, 1990. 272 с.