

Применение методов мультимодовой СЗМ в исследованиях полимеров

Алексеев А.М., Быков В.А., Бузин А.И.*, Саунин С.А.

ГНЦ РФ Гос. НИИФП им. Ф.В. Лукина, компания НТ-МДТ, 103460 Москва-Зеленоград, тел. (095) 535-03-05, Факс (095) 535-64-10, e-mail: spm@ntmdt.ru,
<http://www.ntmdt.ru>, (*) - ГНЦ РФ НИИФХИ им. Л.Я. Карпова, 103064, Москва, Воронцово поле, 10

Исследования полимеров, проводимые с помощью сканирующих зондовых микроскопов, имеют ряд преимуществ перед другими методами. Во-первых - это высокое разрешение, позволяющее легко визуализировать объекты нанометрового масштаба. Во-вторых - минимальные требования к подготовке образцов. В-третьих - широкий набор различных методик, позволяющий исследовать различные свойства полимеров. Представленные ниже результаты были получены на приборах производства компании НТ-МДТ: SOLVER P47 и SMENA для высокотемпературных измерений (до 300С).

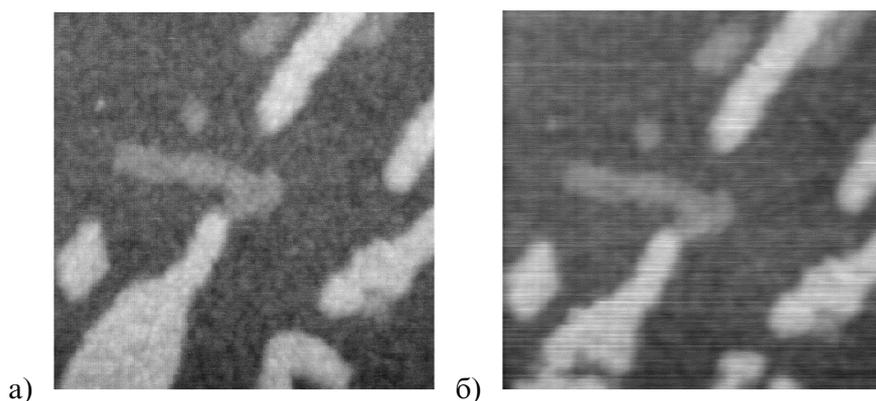


Рис.1. Коллапсированная ЛБ-пленка циклолинейного полиорганосилоксана. Скан 350x350нм. Изображения получены в полуконтактном режиме.

Использование полуконтактного режима для получения топографии поверхности позволяет исключить разрушающее действие боковых сил, которые присутствуют в контактной моде. Это особенно важно при исследовании легко повреждающихся поверхностей, которые весьма характерны для полимерных образцов. Для получения топографии поверхности в полуконтактном режиме (также называемом режимом соударений) желательно использовать минимально возможную амплитуду свободных колебаний кантилевера mag_0 (порядка единиц нанометров), при максимальной возможной амплитуде колебаний кантилевера при сканировании mag . Такой выбор параметров сканирования приводит к минимизации силы, действующей на образец со стороны зонда, что, в конечном счете, приводит к улучшению качества изображения.

Для оценки взаимодействия зонда и поверхности удобно ввести коэффициент $k = \text{mag}/\text{mag}_0$. Когда коэффициент k близок к 1 сила, действующая на поверхность, минимальна - т.н. «легкий» полуконтактный режим; если же k существенно меньше 1, то взаимодействие зонда и образца будет значительным («жесткий» режим соударений), что может привести к деформации или даже разрушению поверхности. В качестве примера можно привести получение изображения топографии пленки Ленгмюра-Блоджет (ЛБ-пленки) циклолинейного полиорганосилоксана. Коллапсированная пленка была нанесена на пластину слюды методом Ленгмюра-Блоджет. Поверхность образца представляет собой островки второго и третьего слоев, лежащие на монослое, высота каждого слоя около 1нм. Рис.1а получен при амплитуде свободных колебаний кантилевера 7нм, рис.1б - при амплитуде 60нм, в обоих случаях $k=0.97$. Видно, что при увеличении величины mag_0 не только ухудшается качество изображения, но и наблюдается разрушение пленки (нижняя часть рис.1б).

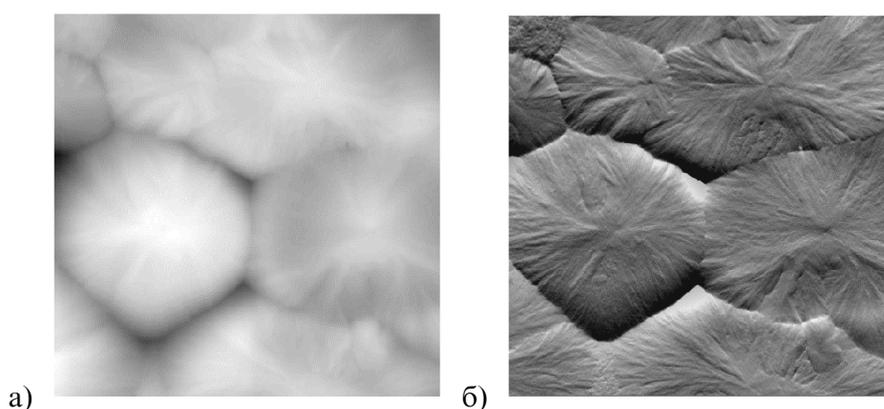


Рис.2. Сферолиты полипропилена. Образец получен при охлаждении расплава. Скан 35x35мкм. Изображения получены в полуконтактном режиме.

В ряде случаев для выявления мелких черт на топографии удобно снимать изображение амплитуды, т.е. сигнал ошибки, возникающий вследствие неидеальной отработки рельефа обратной связью (см. например [1,2]). На рис.2 приведена топография поверхности полипропилена и снятое одновременно изображение амплитуды. Видно, что рис.2а более четко выявляет радиальную ламелярную структуру сферолитов. При увеличении скорости сканирования и уменьшении коэффициента обратной связи увеличивается рельефность изображения амплитуды. Для каждого образца необходимо подбирать свои оптимальные параметры сканирования для выявления мелких деталей поверхности.

Сильный контраст характерен для изображений фазового сдвига между колебаниями кантилевера и кварцевого генератора. Этот факт объясняется чувствительностью фазы не только к рельефу образца, но и свойствам поверхности: адгезии и локальной жесткости. Такое свойство фазовых изображений позволяет

использовать их для выявления участков поверхности с различными свойствами, в частности для выявления распределения составляющих в композиционных материалах, распределения аморфной и кристаллических фаз и др. На рис.3 приведены топография и произведение амплитуды на синус фазы, полученные одновременно для полидиэтилсилоксана (ПДЭС). Образец представляет собой тонкую пленку полимера, нанесенную натиранием на кремниевую подложку, направление натирания - от левого нижнего угла к верхнему правому. Темный фон на рис.3б - аморфный полимер, в который встроены ламели, направленные перпендикулярно направлению натирания. Ламели, состоящие из сложенных молекул, представляют собой мезофазное (частично-упорядоченное) состояние ПДЭС. Молекулы в ламелях вытянуты в направлении натирания. На рис.3б отчетливо видны полосы в ламелях, направленные вдоль направления натирания, что можно сопоставить с молекулярной структурой ламелярных блоков.

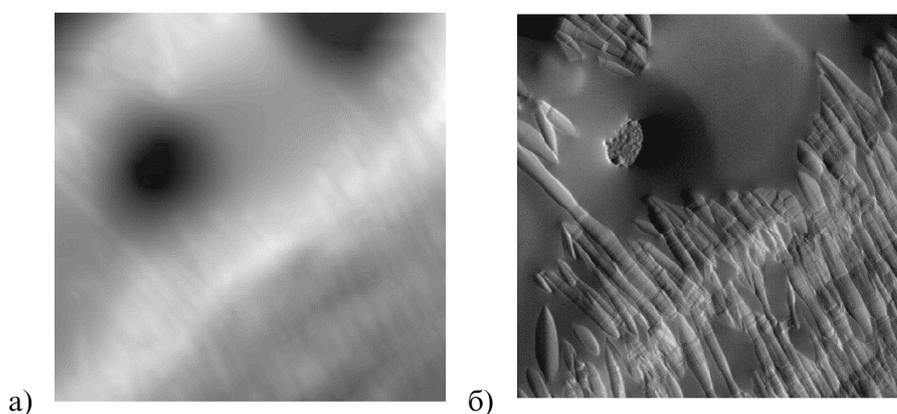


Рис.3. Полидиэтилсилоксан, нанесенный натиранием на кремниевую подложку. Скан 11x11 мкм. Изображения получены в полуконтактном режиме.

В настоящей работе изучена структура блок-сополимера (БС) полибутилентерефталат-политетраметилепоксид (ПБТ-ПТМО) в зависимости от скорости охлаждения расплава и содержания жесткого блока ПБТ. Кристаллическая фаза рассматриваемого блок-сополимера содержит только ПБТ, аморфная фаза представляет собой совмещенную аморфную фазу из аморфного ПТМО и незакристаллизовавшегося ПБТ. На рис.4а и 4б представлены топография участка вблизи границы двух сферолитов БС ПБТ-ПТМО и изображение фазы, полученные одновременно. Эти изображения получены в «легком» режиме соударений ($k=0.95$). На рис.4с приведено изображение фазы того же участка поверхности, полученное в «жестком» полуконтактном режиме ($k=0.7$). Увеличение контраста в последнем случае по сравнению с рис.4б объясняется влиянием локальной жесткости поверхности. Темные места на рис.4с могут быть ассоциированы с более мягкой аморфной фазой. Для увеличения влияния жесткости необходимо увеличивать силу взаимодействия зонда с поверхностью, т.е. уменьшать рабочую амплитуду

кантилевера (см., например, [3]). Скачки фазы на рис.4б (светлые пятна в левом верхнем углу) объясняются неидеальной отработкой рельефа обратной связью, в результате чего в некоторых местах увеличивается взаимодействие зонда и поверхности и фаза начинает чувствовать локальную жесткость.

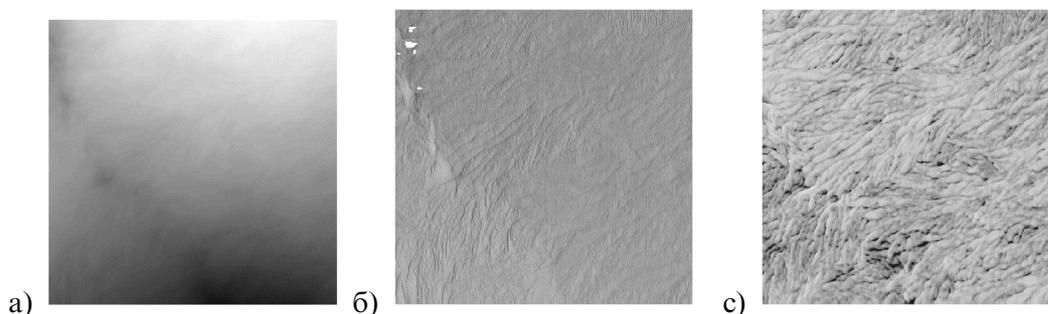


Рис.4. Граница сферолитов блок-сополимера полибутилентерефталат-политетраметиленаксид (80% вес. ПБТ). Скан 3.6x3.6мкм. Изображения получены в полуконтактном режиме.

Для определения локальной жесткости поверхности можно также использовать режим измерения жесткости. В этом случае вибрации сканера, с находящимся на нем образцом, передаются кантилеверу. При этом наблюдается различный отклик зонда на участки с различной жесткостью.

В некоторых случаях для выявления областей поверхности с различными свойствами может оказаться полезным режим измерения сил трения (измерение боковых сил), проводимый в контактной моде [1]. Такой режим применим к образцам со сравнительно гладкой поверхностью, т.к. рельефные поверхности влияют на боковые отклонения кантилевера, что затрудняет интерпретацию результатов. К тому же боковые силы разрушают поверхность многих мягких образцов, что также ограничивает его применение. Для уменьшения разрушающего действия кантилевера в контактном режиме С.Н. Магонов рекомендует выбирать наиболее мягкие кантилеверы, используя в качестве критерия мягкости низкую резонансную частоту [1]. Измерение в жидкости также уменьшает силу, действующую на образец со стороны зонда [1,2] за счет исключения капиллярных сил, возникающих из-за наличия на поверхности образца пленки воды.

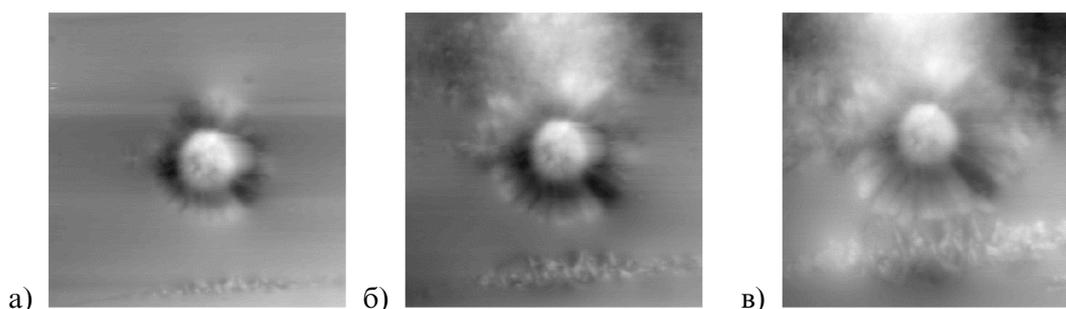


Рис.5. Рост сферолитов полипропилена в переохлажденном расплаве при T=132C. Изображения получены в полуконтактном режиме. Скан 30x30мкм.

В данной работе использовался также режим измерения сил адгезии. Если различные участки поверхности образца имеют различную адгезию, то можно построить распределение сил адгезии следующим образом. В каждой точке скана измеряется зависимость вертикального отклонения кантилевера от выдвижения сканера. Распределение точек минимума этой зависимости, построенное для всего скана дает информацию о различии в адгезии на различных участках поверхности.

Модифицированный сканирующий зондовый микроскоп SMENA производства компании НТ-МДТ с возможностью измерения при температурах до 300С позволяет наблюдать различные процессы, происходящие при высоких температурах, такие как плавление и кристаллизация полимеров. В настоящей работе изучался процесс роста сферолитов полипропилена в переохлажденном расплаве при T=132C. На рис.5. представлены три изображения топографии, полученные с интервалом в две и три минуты соответственно. Очевидно, зародышем центрального сферолита послужило возмущение, возникшее в результате ударов кантилевера по поверхности расплава до сканирования. Хорошо виден рост и смыкание центрального сферолита с соседними сферолитами.

Авторы благодарят проф. Ю.К. Годовского (НИФХИ им. Карпова) и сотрудников его лаборатории за предоставленные образцы и консультации.

Литература:

1. С.Н. Магонов, Сканирующая силовая микроскопия полимеров и родственных материалов, ВМС, Сер.Б, 1996, т.38, №1, с. 143-182.
2. S.N. Magonov, M.-H. Whangbo, Surface analysis with STM and AFM, VCH, Weinheim, 1996, 323p.
3. M.-H. Whangbo, S. N. Magonov, H. Bengel, Tip-sample force interactions and surface stiffness in scanning probe microscopy, Probe Microscopy, 1997, 1, p.23.