

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

ДЕФОРМАЦИЙ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

При изучении механизмов деформаций твердых тел возникают задачи установления связи между макроскопическими свойствами и особенностями структуры на микро- и наноуровне. Для их решения идеально подходит система, совмещающая атомно-силовой микроскоп (АСМ) с устройством для деформации образца. Использование такой системы позволяет описать изменение структуры поверхности, измерить механические характеристики материала и исследовать ранние стадии зарождения микротрещин.

Методы описания деформаций твердых тел в зависимости от того, исследуется ли образец после деформации или непосредственно в ходе нее, можно разделить на две группы. Когда деформация и изучение образца производятся на разных устройствах, экспериментатора обычно интересуют средние характеристики и параметры образца, а не особенности его конкретной точки или области. К другой группе относятся методы, в которых механическое устройство для деформации образца совмещено с аналитическим прибором для изучения механизма деформации, например, микроскопом. В таких случаях исследование проводится в реальном времени – *in situ*.

Цель использования АСМ для описания деформаций – получение серии изображений участка поверхности при различных нагрузках. Исследуемым образцом в таких исследованиях обычно является полимерная пленка. Исходя из сравнения полученных изображений, можно получить уникальные данные об однородности поля деформаций на микро- и наноуровне, описать изменение структуры поверхности, поведение дефектов и рост микротрещин.

ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Для наблюдения деформации полимерной пленки в АСМ необходимо совместить устройство для деформации образца

со сканером микроскопа. Эта задача имеет некоторые особенности.

Из АСМ, в которых в качестве сканеров используются пьезотрубки, первыми были те, в которых образец перемещается относительно кантилевера – Scanning platform AFM (SP-AFM). В этом случае пьезотрубка обеспечивает перемещение закрепленного на ней образца вдоль трех координатных осей. Такая конструкция накладывает существенные ограничения на его размер и массу. Принципиально другая схема АСМ (Stand alone AFM, SA-AFM) предполагает размещение держателя для кантилевера на пьезотрубке. В этом случае микроскоп представляет собой сканирующую головку, которая устанавливается на исследуемый образец. Отметим, что в некоторых современных микроскопах используются два сканера: кантилевер и образец перемещаются одновременно.

Для визуализации деформаций при помощи микроскопа SP-AFM требуется миниатюрное устройство для фиксации и деформации образца, которое размещается на пьезотрубке и в то же время не мешает держателю кантилевера при сканировании [1,2]. Оно позволяет исследовать натянутые пленки, однако с его помощью обычно не удается проследить за одной и той же областью образца. При использовании микроскопа SA-AFM ограничений по размеру и массе образца нет, поэтому в большинстве работ по атомно-сило-

вой микроскопии деформации используется именно такая конфигурация.

На получение одного изображения обычно требуется 3–5 мин, в течение которых макроскопическая деформация образца должна быть постоянной. Если необходимо получить несколько изображений с различным разрешением или в различных режимах сканирования, может потребоваться 30–60 мин. Поскольку макроскопическая деформация должна быть неизменной в течение этого времени, очевидно, что вытяжка пленки должна происходить ступенчато. После каждого шага деформации образец должен быть зафиксирован для исследования. Эксперимент должен проводиться следующим образом: вначале необходимо получить изображение поверхности недеформированного образца, затем отвести кантилевер от поверхности, вытянуть образец и провести повторное сканирование. Такой цикл может повторяться несколько раз.

На рис.1 показано изображение поверхности пленки из пластифицированного поливинилхлорида при различных степенях деформации. Измеряя расстояния между дефектами, легко вычислить деформации в продольном и в поперечном направлениях [3]. Эти изображения получены на собранном авторами статье устройстве для вытяжки пленок (рис.2),

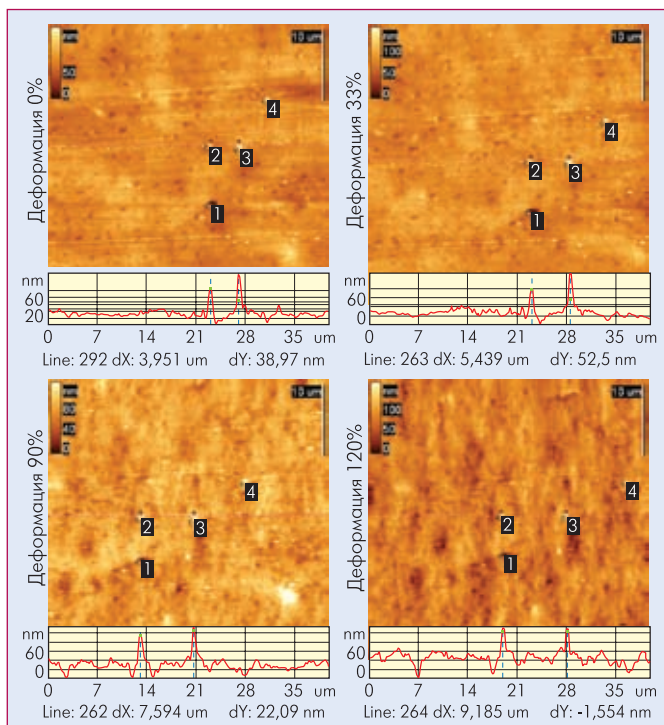


Рис.1 АСМ-изображения поверхности ПВХ, деформируемой в горизонтальном направлении. Цифрами отмечены хорошо заметные дефекты. Через дефекты 2 и 3 проведены сечения



Рис.2 АСМ "Smena", установленный на устройство для вытяжки пленок

совместимом с микроскопом "Smena" ЗАО "Нанотехнология МДТ" (Зеленоград). Обработка изображений выполнена в программе FemtoScan Online [4].

Принципиальная схема устройства для вытяжки пленок показана на рис.3. Пленка растягивается между двумя зажимами, которые могут перемещаться вдоль оси Z. Поверхность исследуется в центральной области образца. Чтобы кантилевер все время оставался над одной и той же областью пленки, процессы деформации и сканирования контролируются при помощи оптического микроскопа. Обычно в качестве маркера на поверхности выбирается некоторый хорошо заметный дефект, и проводится сканирование вблизи него. В экспериментах по визуализации деформаций с помощью АСМ данные, получаемые оптическим микроскопом, носят вспомогательный характер. Представляется интересным сравнить деформацию на различных масштабах: 10 нм – 1 мкм (данные АСМ) и 1 мкм – 1 мм (по данным оптического микроскопа).

Для упрощения наблюдения за выбранной областью на нее могут быть нанесены специальные маркеры. Например, в работе [5] исследовано возникновение и рост микротрещин на поверхности деформируемой магнитной ленты. На выбранном для исследования участке алмазным острием были сделаны четыре отметки, расположенные в вершинах квадрата со стороной 30 мкм. Сканирование проводилось в центре этой области в квадрате размером 5×5 мкм, который было легко найти на поверхности по заранее сделанным маркерам.

Для уменьшения вибраций, возникающих при сканировании, удобно использовать столик, который бы поддерживал исследуемую область пленки. В таком столике можно поместить нагреватель или элемент Пельтье, что позволит проводить вытяжку пленки одновременно с изменением ее температуры, т.е. фактически осуществить термомеханическое исследование.

Обычно поле сканирования АСМ имеет линейный размер 10–100 мкм. При малых деформациях образца этого достаточно, чтобы после вытяжки пленки точка наблюдения оста-

лась в пределах доступной микроскопу области. Однако при больших деформациях точка наблюдения может существенно сместиться, что потребует корректировки положения микроскопа. Если устройство для деформаций позволяет перемещать оба зажима на концах образца, то при растяжении образца его центральную область поверхности легко оставлять неподвижной. При этом сканирование удобно проводить в ее окрестности. Зажимы могут располагаться на одном стержне с правой и левой резьбами или перемещаться независимо друг от друга на двух разных винтах. Если перемещаться может только один зажим, то на поверхности не будет неподвижных точек, и для наблюдения за деформацией конкретной области понадобится система перемещения всего микроскопа.

При вытяжке образца желательно контролировать возникающее в нем напряжение. В процессе ступенчатой деформации после каждого шага наблюдается релаксация напряжения к равновесному значению. Характерное время релаксации зависит от типа полимера и обычно составляет ~10 мин. Это время необходимо выждать, прежде чем начинать исследование с помощью АСМ.

Важным достоинством устройства для деформации пленок может быть использование шагового двигателя для перемещения зажимов, что позволит повысить точность измерения макроскопической деформации образца и автоматизировать измерения.

Отметим некоторые особенности АСМ, которые могут повлиять на результаты измерения деформаций. Если считать, что образец хорошо зафиксирован, релаксационные процессы в нем завершились, столик защищает его от вибраций, то качество изображения будет целиком зависеть от используемого АСМ, правильности выбора кантилевера и параметров сканирования. Само исследование пленок полимеров является сложной задачей, поэтому ограничимся лишь общими замечаниями. Для увеличения точности сканирования желательно использовать микроскоп с датчиками перемещения пьезосканера. Обычно при исследовании полимеров для уменьшения деформации образца, вызванной воздействием кантилевера, используется полуконтактный режим ска-

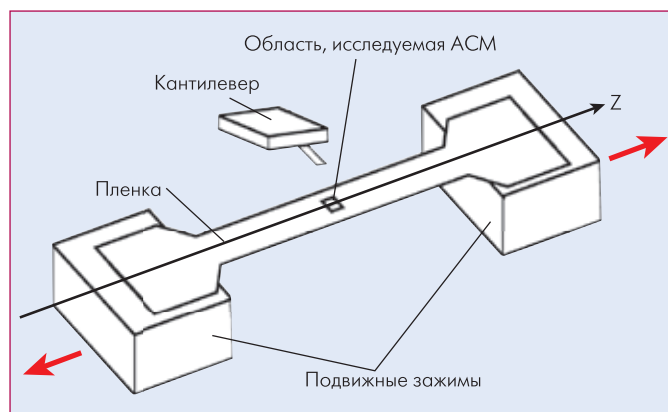


Рис.3 Принципиальная схема установки для исследования деформаций полимерных пленок при помощи АСМ

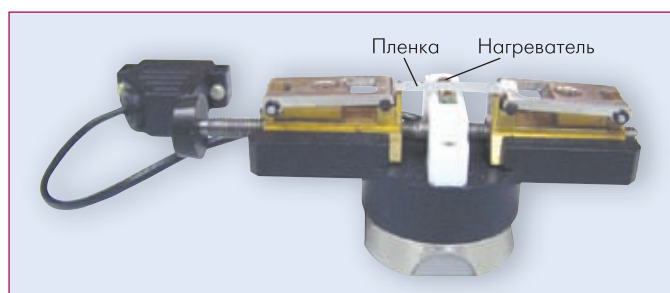


Рис.4 Устройство для деформаций полимерных пленок с нагревателем, совместимое с АСМ, производства ЗАО "Нанотехнология МДТ" (фотография предоставлена Ю.Бобровым)

нирования. Удобен микроскоп с большим полем (например, $100 \times 100 \text{ мкм}^2$), поскольку это позволяет, изменяя размер кадра, анализировать деформацию на различных масштабах от 1 до 100 мкм.

Рассмотренное экспериментальное оборудование может быть улучшено, если проводить деформацию в жидкой среде. Для этого необходимо разместить подвижные зажимы и образец в некоторой емкости или проводить сканирование в капле жидкости. Единственный известный авторам эксперимент такого рода упоминается в работе [1]. При исследовании деформации полипропилена, для предотвращения влияния находящихся на образце электростатических зарядов на процесс сканирования, измерения проводились в воде.

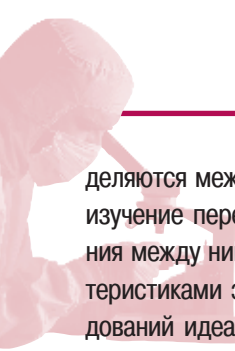
ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ МЕТОДИКИ

Одно из основных назначений описанного выше экспериментального оборудования в том, чтобы измерять коэффициент Пуассона ν материала пленки. Для этого необходимо получить и сравнить два изображения некоторой области ее поверхности: в свободном и в напряженном состояниях. На любой поверхности присутствуют некоторые дефекты. Измеряя расстояния между ними вдоль и поперек оси вытяжки, легко вычислить локальные деформации. Как известно, коэффициент Пуассона материала — это отношение поперечной деформации к вызвавшей ее продольной деформации, взятое со знаком минус:

$$\nu = -\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}$$

При измерении не макроскопических, а локальных деформаций ϵ_{\perp} и ϵ_{\parallel} влияние краевых эффектов, в том числе зажимов и краев пленки, сводится к минимуму. Поэтому ряд авторов предлагает АСМ как способ измерения коэффициента Пуассона, оценивая его точность приблизительно в 10% [3,6].

Поскольку АСМ позволяет измерять локальные деформации пленки, он особенно полезен при изучении композиционных материалов, в том числе нанокompозитов [2,7,8]. При вытяжке композитной пленки (например, полимера, наполненного наночастицами) деформация и напряжение распре-



деляются между элементами композита. При этом актуально изучение передачи напряжения между элементами, сцепления между ними, а также связи между механическими характеристиками элементов и пленки в целом. Для таких исследований идеально подходит система, объединяющая АСМ с устройством для деформации пленок. Визуализация процесса вытяжки композитной пленки с высоким пространственным разрешением (типичный шаг сканирования составляет ~10 нм) позволяет выяснить характерные особенности поля деформаций в нанокompозите и построить модели для объяснения механических свойств.

АСМ позволяет не только получать трехмерное изображение поверхности, но и измерять локальное распределение жесткости образца. Это может быть сделано на качественном уровне методом фазового контраста [8] или количественно методом силовой спектроскопии [9]. Выяснение того, как меняется распределение локальной жесткости и адгезии при вытяжке – совершенно новая область исследований, в которой сделаны лишь первые шаги.

Главное достоинство системы, объединяющей АСМ и устройство для деформаций, – возможность напрямую наблюдать за микроскопическим механизмом деформации. Она имеет ряд явных преимуществ перед другими системами и методами исследования механизмов деформаций. В частности, отсутствует необходимость наносить на поверхность проводящее покрытие, как в сканирующей электронной микроскопии, или использовать чрезвычайно тонкий образец, как в просвечивающей электронной микроскопии. АСМ дает информацию о трехмерной структуре поверхности образца, что позволяет более детально изучить поверхностные дефекты и их влияние на деформацию.

Если внутри опоры для центральной части образца поместить нагреватель, появляется возможность изучения механизмов деформации при различных температурах [10]. На специальном устройстве (рис.4) была исследована пленка полипропилена Celgard 2400. Было показано, что даже при высоких температурах (до 150°C) можно получать изображения натянутой полимерной пленки с разрешением ~10 нм.

При анализе механизмов разрушения материалов важно получать информацию о процессах зарождения и прорастания трещин. АСМ предоставляет беспрецедентные возможности для изучения фрагментации и отслаивания покрытий, визуализации концентраторов напряжений на поверхности, изменений шероховатости при вытяжке, изучения микроскопических механизмов, приводящих к необратимости деформаций. Наблюдая вытяжку образца при помощи АСМ, можно проследить за прорастанием поверхностной трещины как в длину, так и в глубину.

Также можно представить себе эксперимент по изучению микромеханических свойств, в котором на поверхность пленки методом силовой нанолитографии наносятся несколько

царапин, и затем экспериментатор следит за изменением их глубины и формы в процессе вытяжки.

Эффективность АСМ для визуализации деформаций пленок дает возможность поставить цель проведения аналогичного эксперимента не с тонким, а с блочным образцом. Рассмотренные выше принципиальные идеи (осуществление ступенчатой деформации, оптический контроль над положением выбранной области и т.д.) могут быть использованы для создания новых совместимых с АСМ устройств для изучения деформаций не только растяжения, но также, например, сжатия, сдвига или кручения. При этом экспериментатор получит доступ к уникальным данным об их микроскопических механизмах. Авторы статьи уверены, что в ближайшие годы число работ, использующих АСМ для визуализации деформаций, будет стремительно расти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hild S., Gutmannsbauer W., Luthi R., Fuhmann J., Guntherodt H.-J. "A Nanoscopic View of Structure and Deformation of Hard Elastic Polypropylene with Scanning Force Microscopy". – J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 1996, 34, 1953–1959.
2. Oderkerk J., De Schaezen G., Goderis B., Hellemans L., Groeninckx G. Micromechanical Deformation and Recovery Processes of Nylon-6/Rubber Thermoplastic Vulcanizates As Studied by Atomic Force Microscopy and Transmission Electron Microscopy. – Macromolecules 2002, 35, 6623–6629.
3. Багров Д.В., Яминский И.В., Ярышева Л.М., Вольтский А.Л. Применение атомно-силовой микроскопии для описания деформаций полимерных пленок. – Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Сборник научных трудов, вып. 14. – Тверь, 2008, с. 47–52.
4. Филонов А., Яминский И. Обработка и анализ данных в сканирующей зондовой микроскопии: алгоритмы и методы. – Наноиндустрия, 2007, № 2, с. 32–34.
5. Bobji M.S. and Bhushan B. Atomic force microscopy study of the microcracking magnetic thin films under tension. – Scripta mater., 2001, 44, 37–42.
6. Bharat Bhushan, Prasad S. Mokashi, Tiejun Ma. A technique to measure Poisson's ratio of ultrathin polymeric films using atomic force microscopy. – Rev. Sci. Instrum 74,2, 2003, 1043–1047.
7. Diagon Y. Le, Mallarino S. and Fretignya C. Particle structuring under the effect of an uniaxial deformation in soft/hard nanocomposites. – Eur. Phys. J. 2007, E 22, 77–83.
8. Eberhard Bamberg, Christian P. Grippo, Panitarn Wankamol, Alexander H. Slocum, Mary C. Boyce, Edwin L. Thomas. A tensile test device for in situ atomic force microscope mechanical testing. – Precision Engineering 30, 2006, 71–84.
9. Opdahl A., Somorjai G.A. Stretched polymer surfaces: Atomic force microscopy measurement of the surface deformation and surface elastic properties of stretched polyethylene. – Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2001, 39 (19), 2263–2274.
10. Краев А.В., Саунин С.А., Алексеев М.Е., Сафонов В.А., Тальрозе Р.В. Температурно-деформационная приставка для сканирующей зондовой микроскопии полимеров. – Высокмолекулярные соединения, Б, 2007, 49, 11, 2026–2032.