

## Применение SmartSPM-1000 для исследования полимеров

### ВВЕДЕНИЕ

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) используется для исследования полимерных материалов с момента своего появления. Методы сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволяют производить анализ кристаллических полимеров с молекулярным пространственным разрешением [1,2]. Одним из основных преимуществ СЗМ и АСМ перед СЭМ (Сканирующей электронной микроскопией), особенно для исследований полимеров, является более высокое пространственное разрешение. Другим важным преимуществом СЗМ перед микроскопией заряженных частиц (электронной или ионной) является отсутствие необходимости в наличии проводящего слоя для проведения измерения слабопроводящих полимерных материалов, который обычно необходим для СЭМ.

Применение АСМ для исследования полимеров получило широкое распространение после появления динамического метода сканирования (также известного как полуконтактный метод), в котором кантилевер раскачивается на резонансной частоте и осуществляет прерывистый контакт с поверхностью образца. Этот метод дает детальную информацию не только о топографии поверхности, но также и о механических и адгезионных свойствах образца, за счет анализа фазового сдвига колебаний кантилевера относительно вынуждающих колебаний. Появление полуконтактного метода сканирования также сделало доступным исследование очень мягких материалов, которые нельзя исследовать с помощью контактного метода АСМ или СТМ.



### SmartSPM-1000

В 2007 году компания АИСТ-НТ вывела на рынок новый сканирующий зондовый микроскоп, обладающий набором уникальных особенностей, которые делают его наилучшим выбором для исследования полимеров:

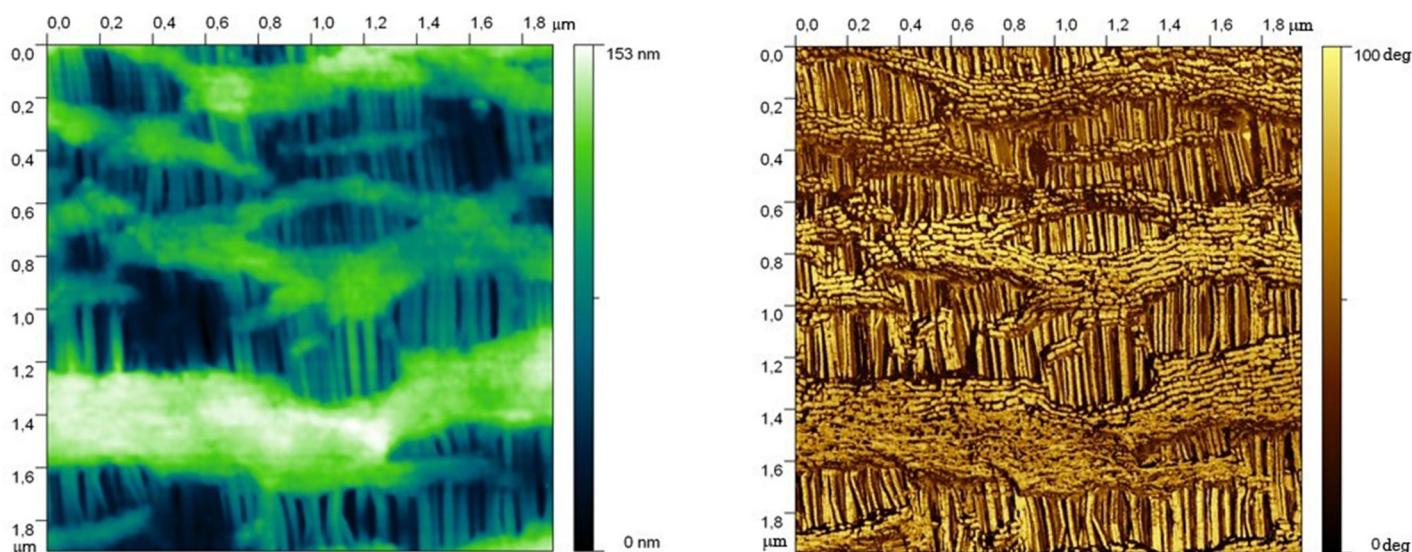
- Особенностью SmartSPM является высокочастотный сканер, имеющий диапазон сканирования 100x100x15 микрон и непревзойденные резонансные характеристики (10-20 кГц по XY и до 40 кГц по Z), которые являются в настоящее время наилучшими для выпускаемых промышленно сканеров. Сканер с высокой резонансной частотой делает СЗМ менее чувствительным к внешним механическим вибрациям и позволяет проводить измерения быстрее, чем любой другой АСМ. Он также обеспечивает существенно более точный контроль силы взаимодействия зонда с образцом. Последнее свойство является весьма существенным для измерения мягких полимерных образцов.
- Малошумящая регистрирующая система на основе 1300 нм инфракрасного лазера обеспечивает анстремную точность измерения рельефа, что позволяет производить измерения с молекулярным разрешением. Использование инфракрасного лазера позволяет более аккуратно проводить измерения светочувствительных материалов, что является очень важным для исследований в области органических фотоэлектрических материалов.
- SmartSPM полностью автоматизирован, что облегчает настройку регистрирующей системы и делает ее быстрой, воспроизводимой и независимой от оператора. Для стандартных зондов процедура настройки обычно занимает менее 45 секунд.
- Автоматическая процедура посадки зонда на поверхность, применяемая в SmartSPM, обеспечивает быстрый и безопасный подвод даже с весьма нежными сверхострыми зондами, которые используются для проведения измерений с высоким разрешением. Благодаря этому на SmartSPM измерения с максимально возможным разрешением могут быть запущены менее чем через 5 минут после установки зонда.
- Конструкция SmartSPM позволяет комбинировать его с оптическими приборами для проведения одновременных АСМ и рамановских измерений образца и выполнения ГРП (TERS) экспериментов, тем самым, обеспечивая исследователей возможностью проведения химического анализа с разрешением ниже дифракционного предела.

# ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ SmartSPM-1000 ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

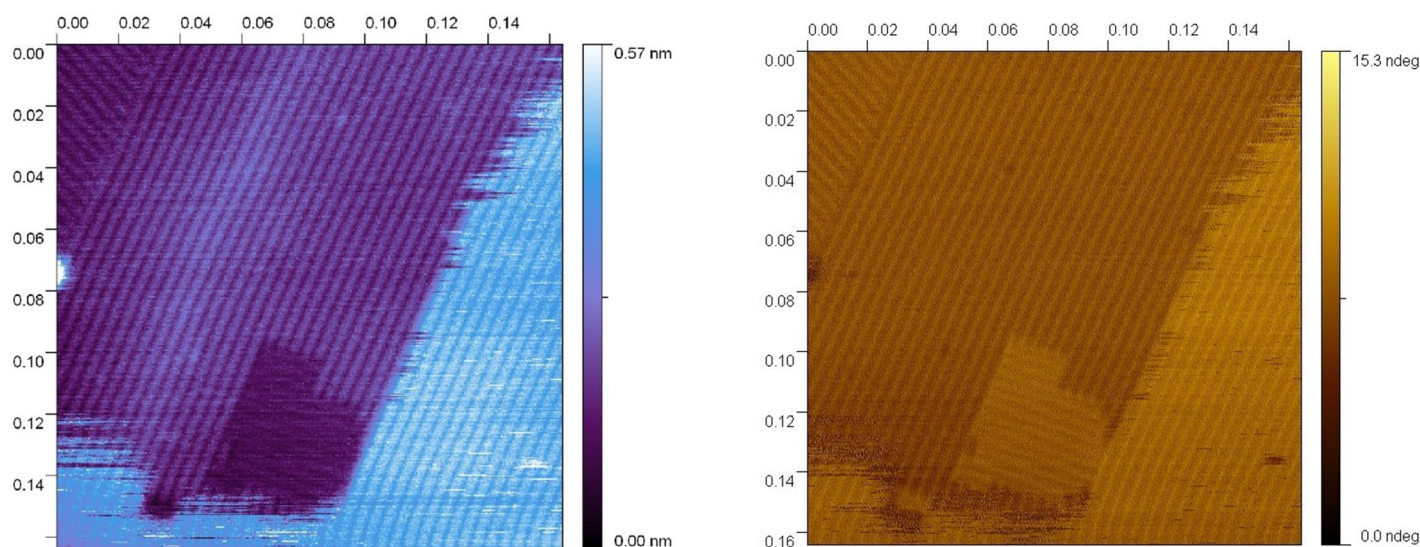
## ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ

Кристаллические полимеры, такие как полипропилен и полиэтилен, играют весьма важную роль в современной индустрии. С помощью промышленной обработки этих полимеров удается создавать материалы с новыми интересными особенностями и свойствами. Одним из примеров такого материала является мембрана Celgard 2400, которая производится из изотактического полипропилена и широко используется при производстве батарей питания.

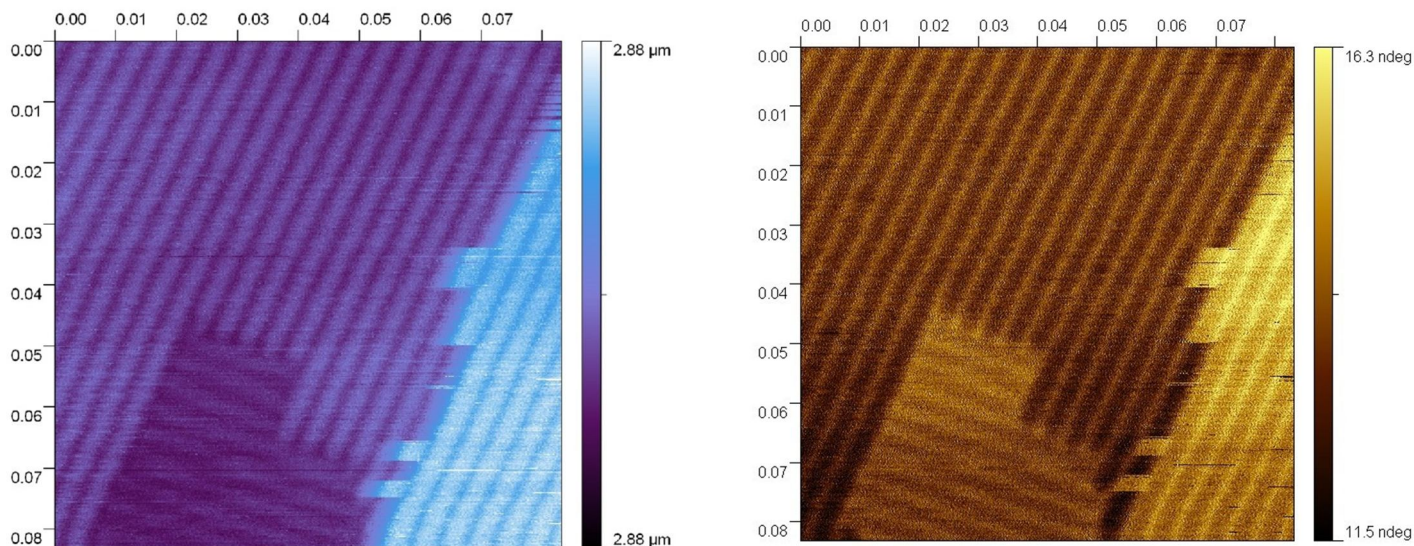
На рисунке 1 представлены изображения мембраны Celgard 2400, полученные на атомно-силовом микроскопе SmartSPM: изображение топографии поверхности, снятое с высоким разрешением, и соответствующее фазовое изображение. На обоих изображениях отчетливо выявляется основная топографическая и функциональная особенность пленки: набор одноосно ориентированных фибрилл примерно 20 нм диаметром, разделенных узкими щелями шириной несколько нанометров. Также хорошо видны ламели шириной 100-300 нм, перекрывающие фибриллярную систему, которые формируются на этапе отжига при производстве мембраны. Высокое качество изображений и отсутствие артефактов в данном случае достигается за счет быстрой и точной системы обратной связи и высокочастотного сканера, используемых в SmartSPM.



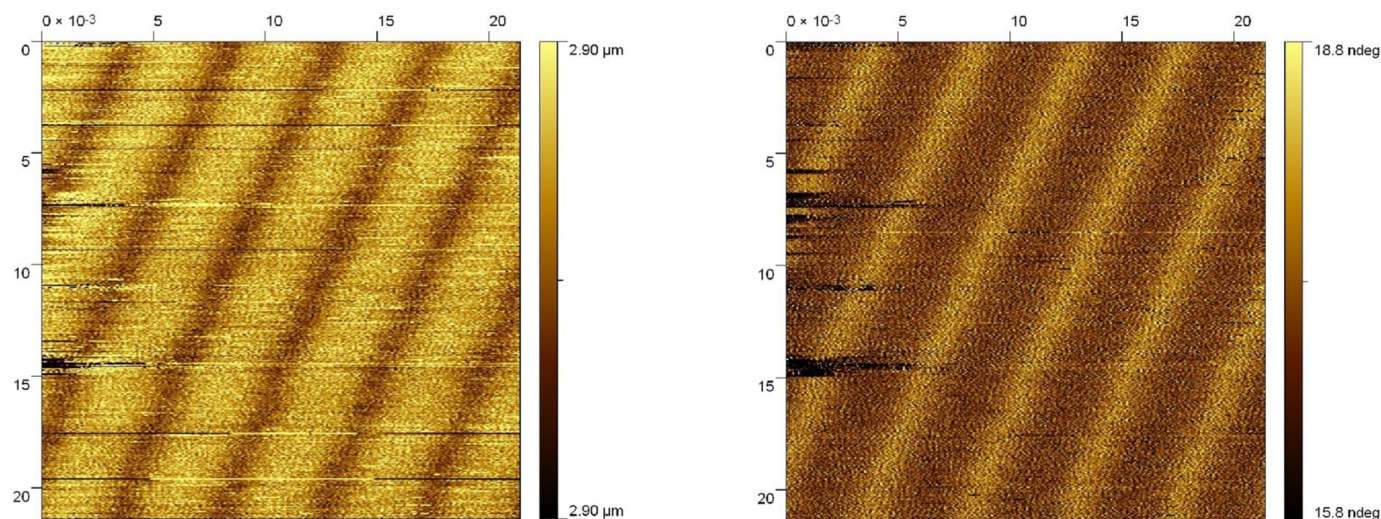
**Рисунок 1.** Топография поверхности (слева) и фазовое изображение (справа) мембраны Celgard 2400. Размер скана 2x2 микрон. Отчетливо видны ламели и перекрывающие их фибриллы.



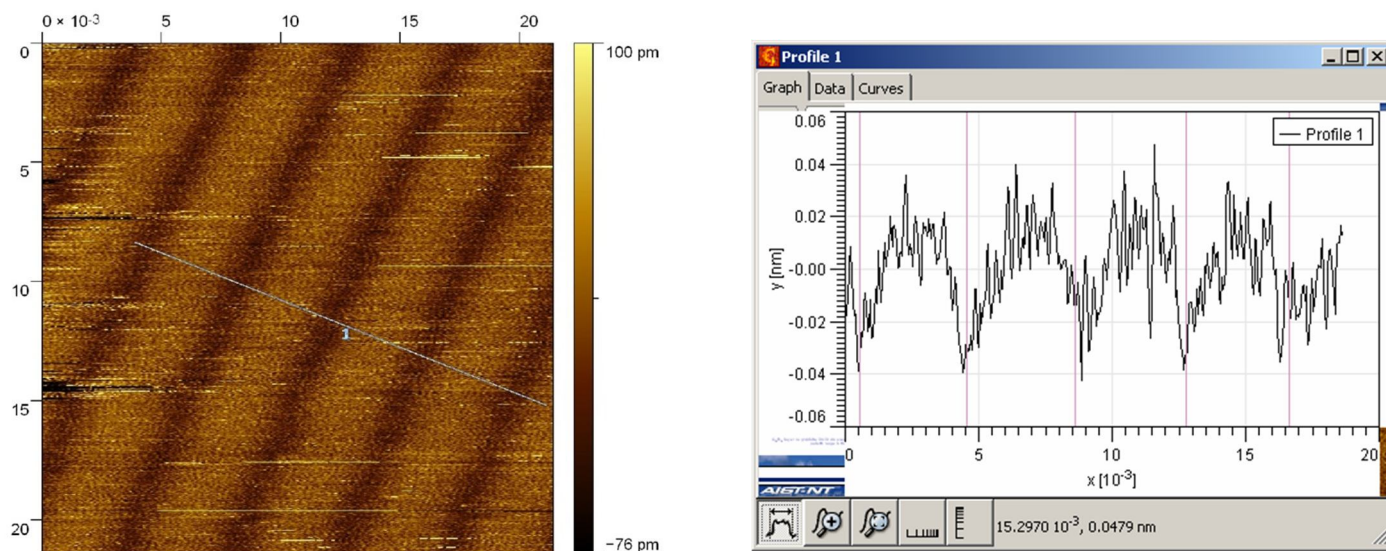
**Рисунок 2а, 2б.** Топография поверхности (слева) и фазовое изображение (справа) ламелей линейного алкана C<sub>36</sub>H<sub>74</sub> на поверхности ВОПГ. Размер скана 165x165 нм. Отчетливо видны участки с различной ориентацией ламелей.



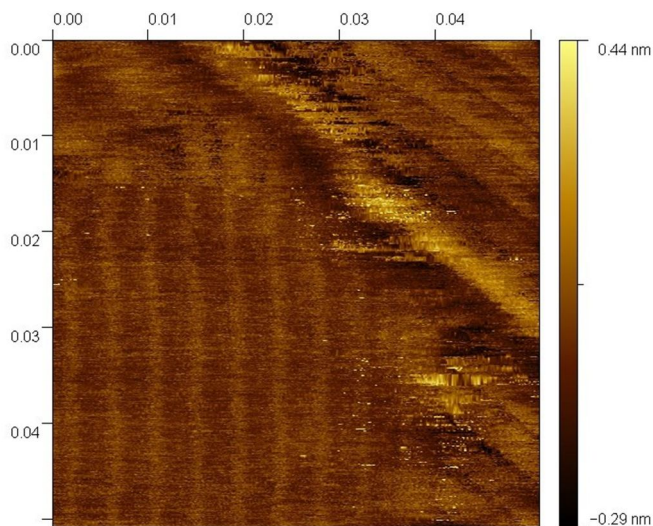
**Рисунок 2в.** Топография поверхности (слева) и фазовое изображение (справа) ламелей линейного алкана  $C_{36}H_{74}$  на поверхности ВОПГ. Размер скана 82x82 нм. Полный диапазон высоты составляет всего 2.5 ангстрема.



**Рисунок 2г.** Топография поверхности (слева) и фазовое изображение (справа) ламелей линейного алкана  $C_{36}H_{74}$  на поверхности ВОПГ. Размер скана 21x21 нм. Ширина ламелей составляет 4.1 нм, что соответствует длине растянутой молекулы  $C_{36}H_{74}$ .



**Рисунок 2д.** Сечение скана размером 21 нм демонстрирует малый уровень шума регистрирующей системы SmartSPM – полный перепад на профиле менее чем 1 ангстрем.



**Рисунок 3.** Топография поверхности ламелей линейного алкана  $C_{36}H_{74}$  на поверхности ВОПГ. Размер скана 52x52 нм. Сканирование производилось с поддержанием минимальной силы притяжения между зондом и образцом, поэтому границы между соседними ламелями, образованные из групп  $CH_3$  расположенных на концах молекулы алкана, выглядят как возвышения.

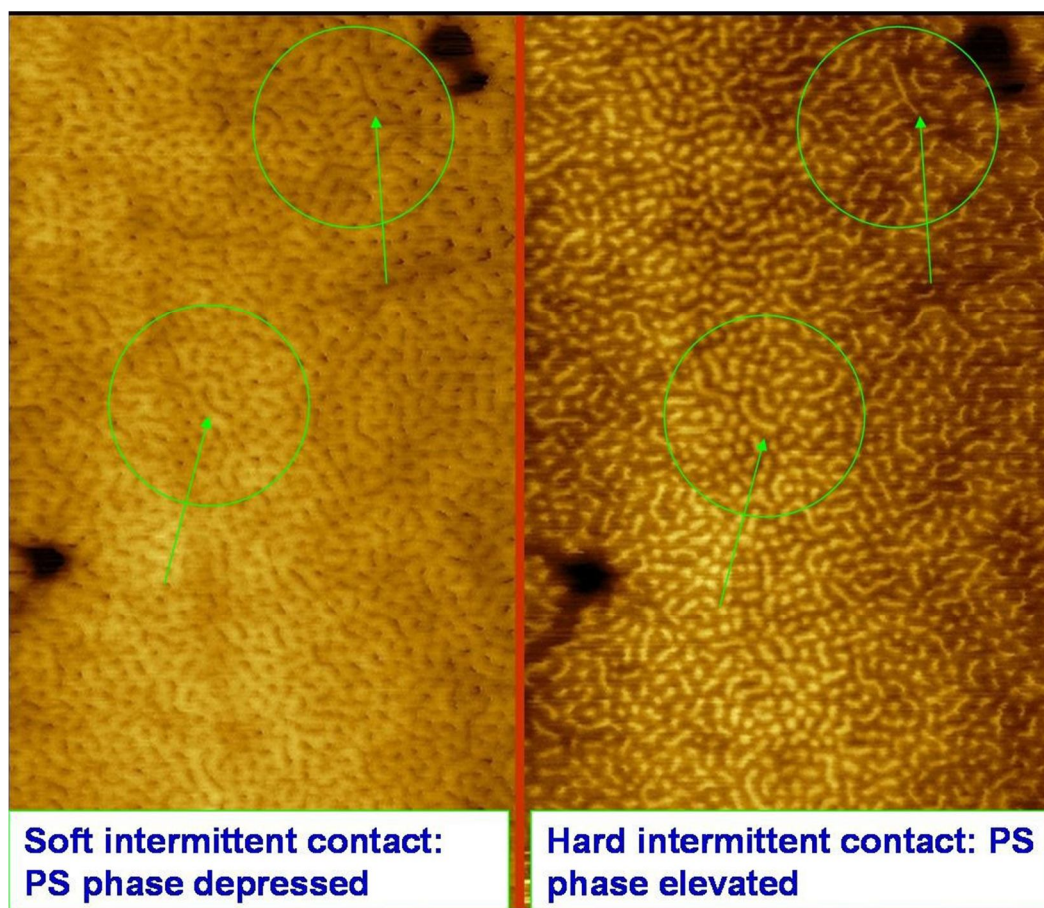
### МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАЗРЕШЕНИЕ

Важным достоинством методов СЗМ является возможность получать изображения поверхности образцов с экстремально высоким пространственным разрешением, вплоть до молекулярного уровня.

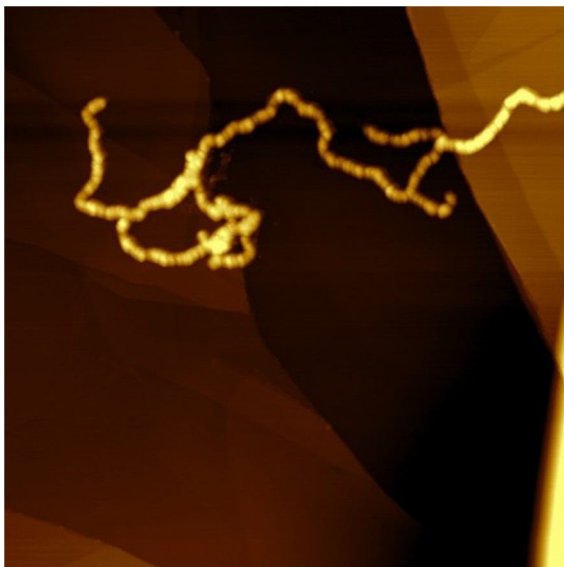
Такие измерения требуют использования измерительных систем с очень низким уровнем шума. В дополнение к этому, контроль силы взаимодействия зонд-образец необходимо осуществлять с максимальной точностью, так как чрезмерная сила, прилагаемая зондом к образцу во время сканирования, может существенно исказить или полностью разрушить структуру полимерного материала.

В качестве демонстрации превосходных шумовых характеристик регистрирующей системы SmartSPM на рисунке 2 приведено изображение ламелей линейного алкана  $C_{36}H_{74}$  на поверхности ВОПГ (высокоориентированного пиролитического графита), полученное в полуконтактном режиме. Изображение демонстрирует также и точную работу сканера: сканы размером 20x20 нм были получены на сканере, имеющем полный диапазон 100x100 микрон. Ламели молекул алкана  $C_{36}H_{74}$ , имеющие ширину 4.2 нм, отчетливо видны даже на относительно большом скане размером 165x165 нм.

Примыкающие области с различной ориентацией ламелей хорошо разрешаются как на топографии, так и на фазовом изображении даже без применения Фурье фильтрации. Следует отметить, что, несмотря на то что полный перепад высот составляет всего 3 ангстрема для сканов 80 нм и 20 нм (Рис. 2в, 2г), изображение топографии обладает превосходным контрастом. Малый уровень шума системы регистрации микроскопа SmartSPM продемонстрирован на сечении, взятом со скана 21 нм, которое показывает перепады высоты меньше 1 ангстрема (Рис. 2д).



**Рисунок 4.** Топография поверхности тонкой пленки СБС блок сополимера на поверхности ВОПГ. Размер скана 1.5 микрон. В режиме слабого взаимодействия полибутадиеновый слой выступает над поверхностью, а углубления соответствуют полистирольной фазе. При измерении в режиме отталкивания мягкий полибутадиен продавливается вниз под воздействием иглы микроскопа, а выступающие области соответствуют существенно более твердой полистирольной фазе.



**Рисунок 5.** Мицеллы на поверхности ВОПГ. Размер скана 1x1 микрон.

Для проведения измерений с высоким разрешением тепловые и временные дрейфы атомно-силового микроскопа должны быть минимальны. Получение изображений ламелей линейных алканов является прекрасным способом оценить величину дрейфов прибора. Угол наклона ламелей на сканах 82 нм и 21 нм, полученных при одинаковой скорости сканирования 1 Гц, составляет  $64.6^\circ$  и  $63.6^\circ$  соответственно, что соответствует дрейфу в направлении оси X примерно 1 ангстрем в минуту.

Границы между соседними ламелями, образованные из групп  $\text{CH}_3$  расположенных на концах молекулы алкана, на изображениях топографии могут выглядеть и как углубления, и как возвышения, в зависимости от силы прикладываемой зондом к поверхности образца. Эта сила определяется начальной амплитудой колебаний кантилевера и значением рабочей точки, и может поддерживаться с высокой точностью благодаря высокой стабильности системы обратной связи SmartSPM.

## БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

Блок-сополимеры заслуженно рассматриваются научным сообществом и промышленностью как перспективные материалы в качестве основы для создания недорогой и

хорошо контролируемой технологии формирования наноструктур. Наличие в таких полимерах целого ряда самоорганизующихся элементов, являющихся результатом сегрегации соответствующих блоков, предоставляет широкие возможности для модификации поверхности на наноуровне путем хорошо разработанных технологий напыления и нанолитографии [3-5]. Сканирующий зондовый микроскоп является идеальным инструментом для характеристики пленок блок сополимеров, что подтверждается многочисленными публикациями, появившимися в последнее десятилетие.

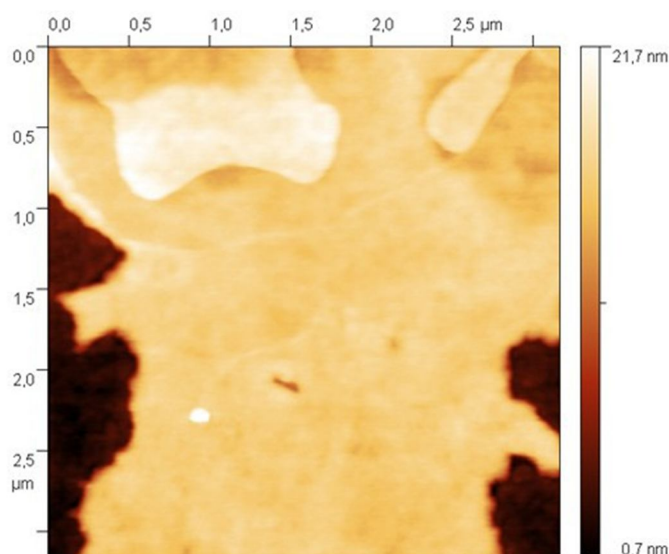
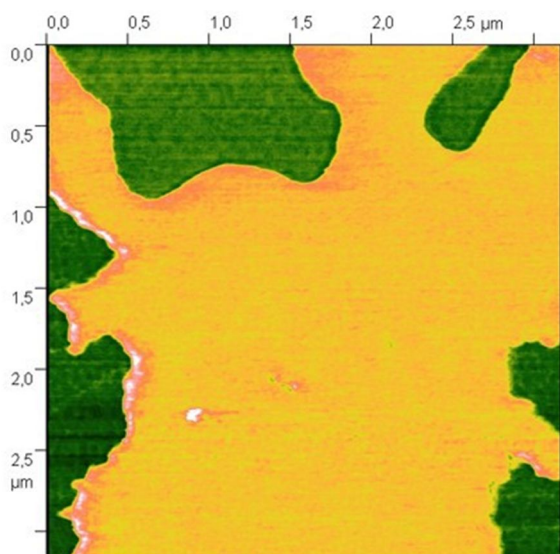
Важный факт, который должен быть принят во внимание при использовании СЗМ для анализа блок сополимеров, особенно таких, у которых блоки имеют существенно разные механические свойства, состоит в том, что существует фундаментальная зависимость измеряемой топографии и фазового контраста от величины силы, прилагаемой к полимерной пленке иглой зонда СЗМ.

Подходящим примером для демонстрации подобной зависимости является хорошо известный СБС полимер (триблок полистирол-бутадиен-полистирол). Хорошо известно, что пленка этого сополимера может формировать различные морфологические формы, в зависимости от толщины пленки, природы подложки и термической обработки образца [6].

Благодаря разнице в температуре стеклования (температуре перехода в стеклообразное состояние) составляющих сополимер блоков, механические свойства стироловых и бутадиеновых частей при комнатной температуре сильно различаются: полистироловые блоки существенно тверже бутадиеновых. В тоже время, из-за разницы в поверхностной энергии блоков на поверхности пленки в основном присутствует полибутадиен.

Соответственно, полученные на СЗМ изображения пленки СБС выглядят по-разному в зависимости от режима измерения (рис. 4):

при измерении в режиме слабого взаимодействия (в режиме притяжения) полибутадиеновый слой выступает над поверхностью, а углубления соответствуют полистирольной фазе; при измерении в режиме отталкивания топография выглядит инвертированной, так как мягкий полибутадиен продавливается вниз под воздействием иглы микроскопа, а выступающие области соответствуют существенно более твердой полистирольной фазе.



**Рисунок 6.** Изображение топографии и распределения сил трения фотоэлектрического полимерного материала.

## САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕЗО-СТРУКТУРЫ

Самосборка (самоорганизация) различных материалов на микро и нано уровнях – широко исследуемая область в материаловедении. Полимеры являются идеальным материалом для самосборки благодаря большому размеру молекул и множеству вариаций физических свойств, связанных с наличием различных химических групп, образующих молекулу полимера. Одним из примеров самоорганизующейся системы, образованной с помощью полимеров, являются мицеллы, сформированные из наночастиц золота диаметром 2 нм функционализированных амфифильными молекулами блок сополимера [7].

Благодаря присутствию гидрофильных (ПЭО, полиэтиленоксид) и гидрофобных (ПС, полистирол) участков в молекулах, прикрепленных к золотой наночастице, при определенных условиях функционализированные наночастицы самособираются в мицеллы с ПС ядром и ПЭО на поверхности.

Полученные с высоким разрешением АСМ изображения таких мицелл, нанесенных на свежеччищенный ВОПГ, выявляют их тонкую зерноподобную структуру (рис. 5).

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Органическая фотоэлектрическая энергетика является активно развивающейся областью материаловедения, поскольку органические фотоэлектрические материалы могут предоставить более дешевое и эффективное прямое преобразование солнечного света в электричество по сравнению с обычными кремниевыми устройствами.

Особенностью регистрирующей системы SmartSPM является 1300 нм инфракрасный лазер, что позволяет проводить СЗМ анализ свойств светочувствительных органических материалов как при наличии освещения, так и его отсутствии.

Разнообразные методики СЗМ доступные в SmartSPM позволяют исследователям получать дополнительную информацию о разрабатываемых материалах. В частности, на рисунке 6 приведено изображение топографии поверхности и изображение распределения сил трения фотоэлектрического полимерного материала. На изображении сил трения отчетливо различимы две различных фазы, в то время как топография сама по себе не дает информации о составе образца и распределении компонент в пленке.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

SmartSPM – это мощный и удобный в использовании автоматизированный сканирующий зондовый микроскоп, который превосходно подходит для исследований полимеров.

Высокий уровень автоматизации, уникальные параметры сканера и системы регистрации позволяют исследователям концентрироваться на эксперименте, а не на настройке прибора, и получать высококачественные результаты на различных полимерных системах, включая светочувствительные материалы и надмолекулярные структуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. N. Magonov et. al. Appl. Phys. A 59, 119-133 (1994);
2. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy: application to biology and technology. PK Hansma, VB Elings, O Marti, and CE Bracker Science 14 October 1988 242: 209-216;
3. Sang Ouk Kim et. al., Nature Vol.424, 411;
4. Sivashankar Krishnamoorthy, Christian Hinderling, and Harry Heinzlmann – Materials Today, Vol.9, p 40 and literature therein;
5. Ion Bitá et. al. Science 15 August 2008: Vol. 321. no. 5891, pp. 939 – 943; Ricardo Ruiz et.al. Science 15 August 2008: Vol. 321. no. 5891, pp. 936 – 939;
6. Knoll et. al. Phys. Rev. Letters Vol.89, 035501;
7. Eugene R. Zubarev et. al. J. AM. CHEM. SOC. 2006, 128, 15098-15099.