

## **РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРАМ КЛАСТЕРОВ ЖЕЛЕЗА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

А. А. Рогачев, О. А. Саркисов, В. П. Казаченко

Белорусский государственный университет транспорта, Гомель, Беларусь

### **Введение**

Получение нанокomпозиционных металлополимерных материалов является актуальной научно-практической задачей. Эти материалы обладают уникальными механическими, электрофизическими, оптическими, сорбционными свойствами и поэтому могут использоваться в качестве антифрикционных слоев в прецизионных узлах трения, интерференционных антибликовых, гидрофобных защитных элементах, активных сенсорных элементах.

В этих системах возможна реализация различных, так называемых размерных эффектов, когда размер частиц в одном, двух или трех измерениях становится соизмерим с характерным масштабом того или иного физического явления, длиной какого-либо процесса переноса (размер домена, длина свободного пробега электрона и др.). Необходимо отметить, что проблема выяснения закономерностей проявления роли размерных эффектов в формировании свойств наноматериалов представляется одной из наиболее важных проблем наноструктурного материаловедения. Следовательно, одна из основных характеристик таких систем – пространственное положение кластеров металла в полимерной матрице и их распределение по размерам.

### **Методика исследования**

Объектом исследования являлись металлополимерные пленки, сформированные электронно-лучевым диспергированием политетрафторэтилена ПТФЭ с металлоорганическим соединением железа. Осаждение композиционного покрытия с заданными параметрами осуществлялось с помощью специального приспособления с управляемой заслонкой. Скорость роста покрытия во время нанесения определялась с помощью кварцевого измерителя толщины (КИТ). В качестве подложек использовались полированные пластины монокристалла кремния, предварительно обработанные органическим растворителем Р-646. Травление покрытия осуществлялось в плазме низкочастотного тлеющего разряда при давлении 2–5 Па, ток 15 мА.

Исследование морфологии поверхности обработанных пленок осуществляли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием измерительного комплекса "НАНОТОП-203". Сканирование производилось в "обстукивающем" (tapping mode) режиме. Повышение информативности полученных данных достигается путем применения дополнительных математических и физических методов.

## Результаты и их обсуждение

С целью анализа размерных характеристик металлических включений в полимерной матрице, построения распределения по площади их основания использовался метод маркировки кластеров [1]. Практическая реализация в среде Mathcad и принцип работы этого метода представлены в работе [2], однако объект исследования, композиционное металлополимерное покрытие накладывает свои особенности при его использовании. Основная трудность состоит в выборе определенного уровня в трехмерном массиве данных, который и необходимо анализировать, так как надо исключить из рассмотрения структурные образования самой полимерной матрицы и подложки. Анализ АСМ-снимков получаемых нами покрытий (рис. 1), показывает, что в режиме снятия амплитуды кластерные образования металла слабо различимы (рис. 1а,в), к тому же на поверхности самой полимерной пленки, вследствие протекания процессов молекулярного взаимодействия, образования первичных надмолекулярных структур, присутствуют развитые кластерные образования [3].

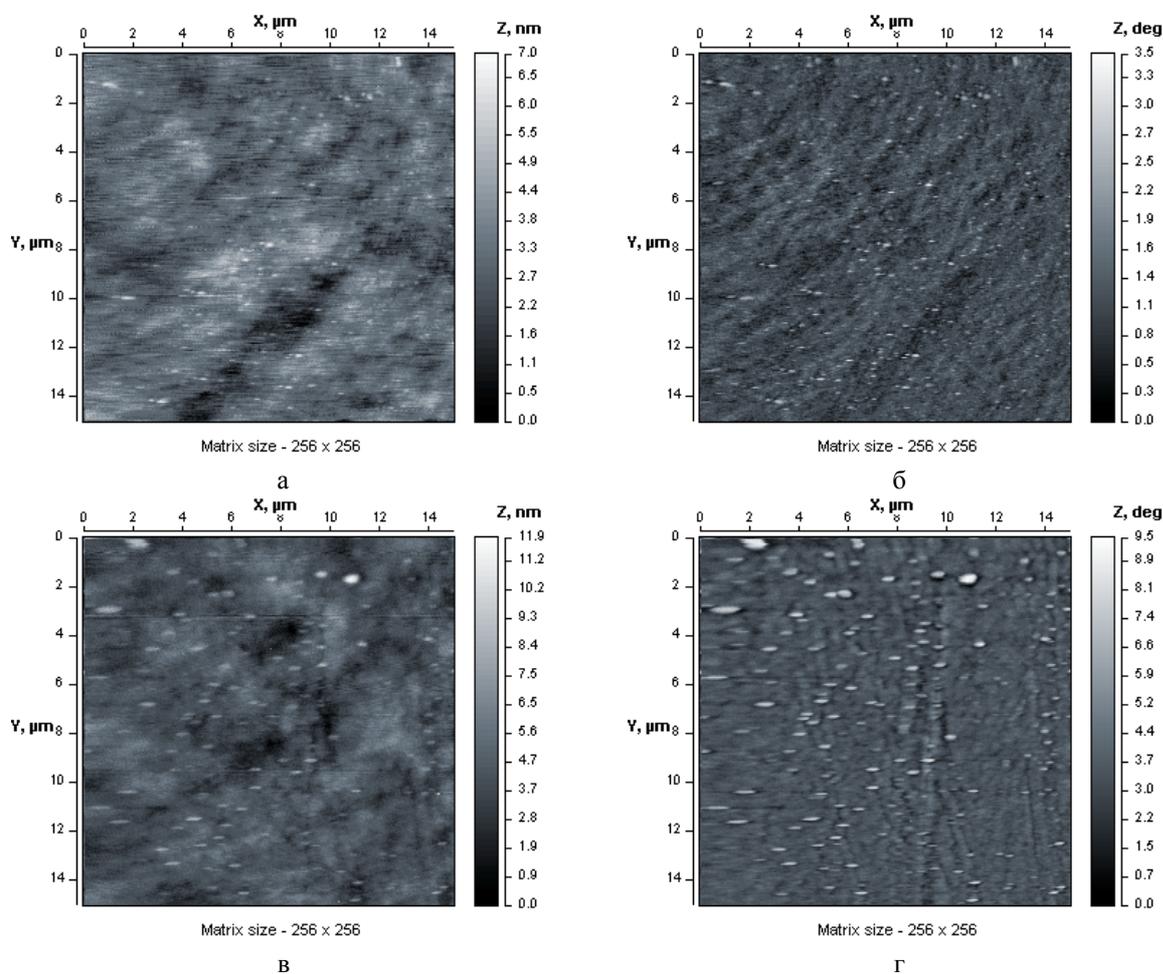


Рис. 1. АСМ-изображения металлополимерного покрытия: а, б – исходное, эффективная толщина 3.2 нм; в, г – после травления в плазме тлеющего разряда; а, в – режим регистрации топографии; в, г – режим фазового контраста. Поле сканирования 14.9x14.9 мкм.

Изображения, полученные в режиме снятия фазового контраста, весьма информативны (рис. 1б,г). В этом режиме контраст формируется вследствие изменения фазы колеблющегося зонда, которое в свою очередь обусловлено различными свойствами в точке взаимодействия зонда с образцом. Это различие связано прежде всего с различной твердостью кластеров металла и полимерной матрицы. Существуют физико-математические модели, качественно и количественно описывающие зависимости механических свойств поверхности от сдвига фаз и параметров измерительной системы [4].

Для построения распределения кластеров по площади методом маркировки по снимкам фазового контраста необходим обоснованный выбор характерного уровня. Предлагаем выбирать такой уровень, в котором число обособленных кластеров максимально. С этой целью трехмерный массив данных фазового контраста разбивается на 50–60 уровней с определенным шагом, на каждом уровне подсчитывается число обособленных кластеров, не примыкающих к краю изображения, и с площадью, большей  $0.017 \text{ мкм}^2$ . Графики зависимостей числа обособленных кластеров от высоты уровня представлены на рис. 2а,б. Диаграммы распределения кластеров по площади на выбранном характерном уровне представлены на рис. 2в,г.

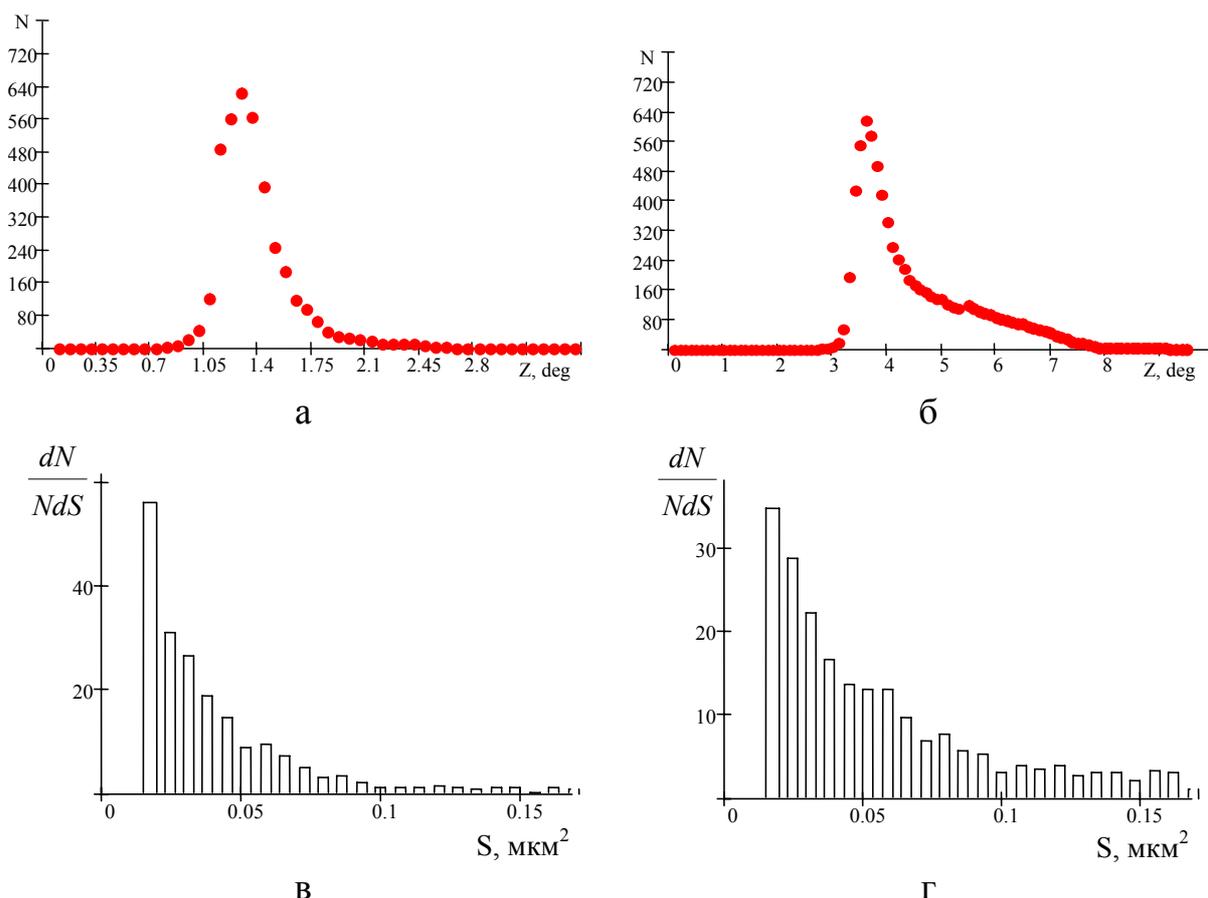


Рис. 2. Анализ АСМ-изображений в режиме фазового контраста: а, б – определение характерного уровня; в, г – построение распределения кластеров по площади; а, в – для покрытия с эффективной толщиной 3.2 нм.; б, г – для покрытия после травления в плазме тлеющего разряда.

Анализ полученных данных показывает, что при формировании покрытий из активной газовой фазы, содержащей микрочастицы железа, морфология существенно изменяется; осаждаемое покрытие является высокодисперсным и практически сплошным при эффективной толщине более 1.2 нм.

Установлено, что при выбранных режимах осаждения композиционное покрытие представляет собой систему, состоящую из полимерной матрицы и распределенных в ней частиц металла, имеющих наиболее вероятный размер, не превышающий 200 нм (рис. 2,б). Такая структура покрытий обусловлена, по-видимому, иницирующим влиянием металлических частиц на процессы адсорбции и структурообразования. Следует отметить существенные морфологические различия, выявленные при использовании режима фазового контраста при исследовании покрытий, исходных и подвергнутых травлению в плазме тлеющего разряда (рис. 1,б, г и рис. 2в,г).

Это объясняется высокой адсорбционной активностью микрочастиц металла, протеканием на их поверхности процессов адсорбции и последующим образованием плотного граничного полимерного слоя. Нельзя также исключить и химическое взаимодействие активных кластеров железа с остаточными газами в вакуумной камере, прежде всего с азотом и кислородом.

## Выводы

1. Предложенный нами способ получения металлополимерных композиционных покрытий позволяет создавать металл-полимерные системы с заданными характеристиками: размером металлических кластеров и их распределением в полимерной матрице.
2. Для расчета распределения кластеров по их площади мы использовали метод маркировки, причем в качестве характерного сечения мы выбрали уровень с наибольшим количеством обособленных кластеров, так он является наиболее информативным.
3. Дополнительное воздействие плазмы тлеющего разряда на металлополимерное композиционное покрытие позволяет повысить контрастность АСМ-изображений пленок, однако вследствие высокой химической активности металлических кластерных образований их размер увеличивается.

## Литература

1. S. Kirkpatrick, G. Toulouse, Configuration space analysis of traveling salesman problems, *J. Physique* 46, 1277 (1985)
2. Рогачев А.А. Изучение особенностей роста тонких полимерных покрытий методом ССМ. // 5-й Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии: Программа. Сб. докл., 2002 г., – Мн.: Издат. Центр БГУ, 2002. С. 41–46
3. Рогачев А.А. Морфологические особенности начальных стадий осаждения полимерных покрытий из активной газовой фазы на активированной поверхности // *Журнал прикладной химии*, 2004 Т. 77. Вып. 2 С. 285–288
4. Ahn H.-S., Chizhik S. A., Dubravin A. M., Kazachenko V. P., Popov A. N. Application of phase contrast imaging atomic force microscopy to tribofilms on DLC coatings // *Wear* 249 (2001). P. 617–625.