

06

Особенности визуализации распределения углеродных нанотрубок в полимерных средах с помощью атомно-силовой микроскопии

© С.М. Хантимеров, Р.Р. Гарипов, Д.А. Бизяев, Н.М. Лядов, Н.М. Сулейманов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
E-mail: gari_rtrf@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 мая 2025 г.

В окончательной редакции 31 июля 2025 г.

Принято к публикации 18 августа 2025 г.

Для визуализации распределения углеродных нанотрубок в полиметилметакрилате использованы электрические методы атомно-силовой микроскопии и выявлено истинное расположение нанотрубок без влияния шероховатости или локальных неровностей поверхности полимерной матрицы. Показано, что метод атомно-силовой микроскопии, представляющий собой неразрушающий метод исследования, можно использовать для изучения распределения углеродных нанотрубок в полимерной матрице.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, полимеры, композиционные материалы, атомно-силовая микроскопия.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.22.61582.20379

Композиционные материалы на основе полимеров, легированных мелкодисперсным наполнителем, являются перспективными материалами для применения в различных областях промышленности [1,2]. В качестве наполнителей наиболее перспективны углеродные нанотрубки (УНТ) [3,4] и графен [5,6], которые обладают уникальными физико-механическими и электрофизическими свойствами. При получении полимерных композиционных материалов ключевым фактором, определяющим эффективность модификации материала, является достижение равномерного распределения наполнителя в полимерной матрице. Поэтому изучение распределения наполнителя в полимерной матрице является важной задачей при разработке композиционных материалов. Для этих целей широкое применение получили методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В частности, в работе [7] методом СЭМ исследуется распределение углеродных нанотрубок в нейлоне и политетраэтилене. В [8] СЭМ и ПЭМ применялись для исследования распределения УНТ и наноалмазов в эпоксидной смоле.

Наряду с СЭМ и ПЭМ для изучения композиционных материалов особый интерес представляет возможность применения атомно-силовой микроскопии (АСМ) для исследования углеродных нанотрубок, расположенных на поверхности проводящих оснований [9–12]. В работе [9] изучались проводящие свойства УНТ с помощью АСМ, работающей в контактной моде (когда зонд всегда соприкасается с поверхностью) в режиме измерения сопротивления растекания. Преимущество данного метода — хорошая разрешающая способность и чувствительность, поскольку зонд непосредственно соприкасается с УНТ. Однако данный способ не подходит для изучения УНТ, заглубленных в толще полимерного или композитного основания. При таком

расположении УНТ нет контакта между зондом и УНТ, и зарегистрировать электрический ток в этом случае не удастся. Для исследования распределения углеродных наноматериалов в полимерной матрице могут применяться электрические методы АСМ, работающие в полуконтактном режиме [10–12], благодаря дальнедействующему характеру взаимодействия электрических методик. В этом случае происходит колебание проводящего зонда с определенной частотой. Наиболее чувствительным методом оказалась методика кельвин-зонд-микроскопии (КЗМ). Данная методика позволяет измерить потенциал, который генерируется в УНТ. Однако из-за дальнедействующего характера взаимодействия потенциалов на зонде и в УНТ разрешающая способность данного метода падает с увеличением расстояния между ними. Поэтому практически все электрические АСМ-методики более пригодны для использования на тонких пленках, чем на объемных образцах. Для повышения чувствительности используется методика КЗМ, позволяющая получать градиент емкости, образующейся между несколькими УНТ или проводящей поверхностью и УНТ с диэлектрической средой между ними в виде полимера [11,12] либо композита [10]. При этом для реализации измерения градиента емкости необходимо иметь два независимых синхронных детектора, что приводит к удорожанию приборной базы.

Все описанные выше полуконтактные двухпроходные электрические методики работы сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) имеют ограничения на качество поверхности изучаемых образцов, а именно критически зависят от ее шероховатости, как будет показано в настоящей работе. Наличие неровностей привносит в получаемый сигнал искажения, обусловленные обработкой рельефа топографии при использовании двухпроходных методик, к которым относится и КЗМ.

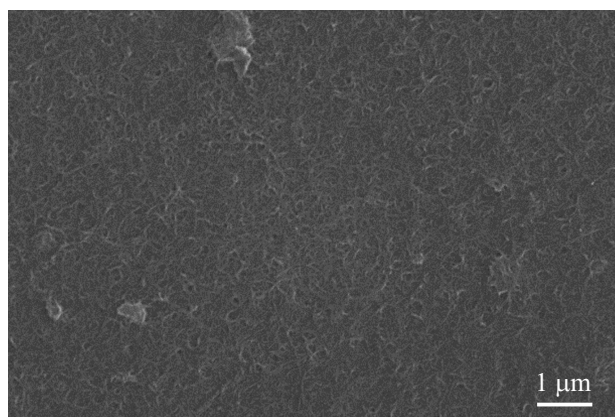


Рис. 1. СЭМ-изображение образца композиционного материала на основе УНТ, функционализированных в соответствии с методикой [13]. Концентрация УНТ 1 wt.%.

В настоящей работе продемонстрированы возможность и особенности применения электрических методов атомно-силовой микроскопии для исследования распределения углеродных нанотрубок в полимерной матрице. В качестве полимера использовался полиметилметакрилат (ПММА) (Acros Organics, Бельгия), а в качестве легирующего элемента — многостенные углеродные нанотрубки марки „LUCAN BT 1001M“ компании LG, обработанные по методике, описанной в нашей предыдущей работе [13]. Получение композиционного материала осуществлялось растворением ПММА в хлорбензоле в концентрации 0.5 wt.% полимера и диспергированием в данном растворе предварительно обработанных УНТ в концентрации 1 wt.% к массе полимера.

Образцы композиционного материала представляли собой тонкие пленки, сформированные на поверхности подложки из монокристаллического кремния (КДБ-0.1). Так как для реализации электрических методик АСМ необходимо иметь проводящее покрытие, перед нанесением образца композита на подложку напылялась серебряная пленка. Далее на неподвижную подложку наносился раствор ПММА с УНТ, после чего на 5 s включалось вращение до 3000 rpm. После высыхания при комнатной температуре на поверхности подложек были сформированы пленки ПММА толщиной порядка 50 nm.

Исследование распределения углеродных нанотрубок в полимерной матрице проводилось на сканирующем электронном микроскопе EVO 50 XVP (Carl Zeiss) и атомно-силовом микроскопе Solver Smane-A фирмы НТ-МДТ (Зеленоград, Россия). Для исследования морфологии образцов методом АСМ использовались стандартные кремниевые кантилеверы NSG-11 с силовой константой $k = 5 \text{ N/m}$ и резонансной частотой 160 kHz (НТ-МДТ). Для электрических методик применялись кантилеверы DCP-11 с алмазоподобным проводящим покрытием, радиус закругления вершины зонда 100 nm, $k = 6 \text{ N/m}$, резонансная частота 165 kHz (НТ-МДТ). Для

визуализации УНТ использовались полуконтактная двухпроходная методика КЗМ, одно- и двухпроходная методика электростатической микроскопии (ЭСМ).

Электронная микрофотография образца композиционного материала с концентрацией УНТ 1 wt.%, полученная методом сканирующей электронной микроскопии, представлена на рис. 1.

Как видно из рисунка, обработка углеродных нанотрубок в соответствии с ранее разработанной методикой позволяет добиться их равномерного распределения в объеме ПММА.

Для визуализации углеродных нанотрубок электрическими АСМ-методиками проводящая серебряная пленка на подложке из кремния заземлялась, и проводилось сканирование поверхности полимерной матрицы для того, чтобы выбрать подходящий участок. Участок должен был быть по возможности гладким (рис. 2, a). На выбранном участке имелись выступы высотой не более 4 nm. Шероховатость поверхности составляла порядка 0.34 nm (рис. 2, b). Сначала применялась двухпроходная методика КЗМ (рис. 2, b). Из рисунка видно, что имеется сигнал величиной около 30–35 mV в районе выступов, наблюдаемых на топографии. При этом положительный потенциал в точности описывает контур этих выступов, а отрицательный потенциал имеет больший по площади размер. Можно предположить, что положительный потенциал является следствием примеси топографии или артефактом. Следовательно, отрицательный потенциал является следствием взаимодействия лежащей в полимерной матрице УНТ и зонда. Для проверки этого предположения далее использовалась методика ЭСМ, работающая как в двухпроходном, так и в однопроходном режиме. Предполагается, что при использовании двухпроходного режима ЭСМ будет получен аналогичный результат, а именно изображение будет содержать как положительный, так и отрицательный отклик. В то же время при использовании однопроходного режима сканирования из-за отсутствия отработки рельефа поверхности один из сигналов, связанный с неровностью поверхности, должен пропасть.

Для начала использовался двухпроходный режим сканирования. В стандартном варианте, который заложен в программу управления микроскопом, получить изображение от данного участка не удалось. В этом случае на зонд подавалось напряжение +1 V.

На основе предыдущего КЗМ-измерения предполагалось, что потенциал в наблюдаемой области имеет отрицательную величину, поэтому на зонд подавалось не положительное напряжение, а отрицательное. Это было сделано для того, чтобы отклик в виде сдвига фазы колебаний кантилевера был положительным, а не отрицательным и повторял полученное ранее изображение. При взаимодействии зарядов одного знака они отталкиваются и получается светлый контраст на изображении (рис. 2, c). При этом величина напряжения, подаваемого на зонд, составляла –6 V. Это изображение представляет собой инверсию полученного в КЗМ-режиме. В нем

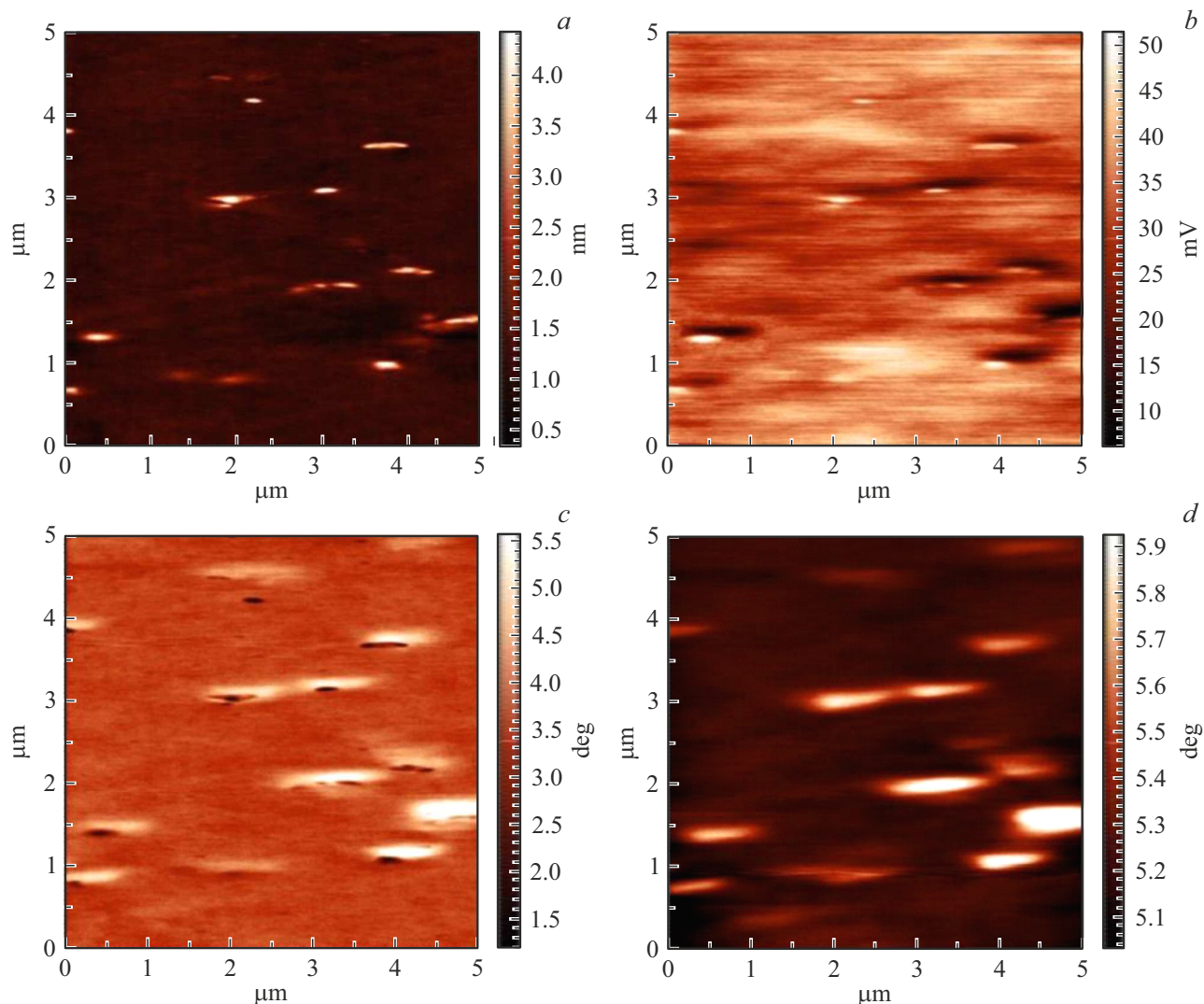


Рис. 2. *a* — АСМ-изображение топографии поверхности ПММА с 1 wt.% функционализированных УНТ; *b* — КЗМ-изображение распределения потенциала на выбранном участке; *c* — ЭСМ-изображение этого же участка, полученное в двухпроходной методике; *d* — ЭСМ-изображение этого же участка, полученное в однопроходной методике.

также присутствует примесь топографии в виде черных впадин рядом со светлыми выступами. Имеются и отличия. Ввиду того что напряжение на зонде в этом методе можно варьировать, удалось получить отклик от большего числа УНТ, что наблюдается при сравнении верхних частей обоих изображений. Как и ожидалось, при использовании двухпроходных режимов сканирования наличие неровностей на топографии приводит к артефактам в получаемых электрических изображениях. Для того чтобы избавиться от этого, нужно либо делать соответствующую обработку полученных изображений с исключением искажений, связанных с неровностями на топографии, либо применять методики или режимы сканирования, не использующие повторение рельефа поверхности при получении сигнала. К последним относятся полуконтактные методики с использованием однопроходного режима сканирования. К сожалению, используемый СЗМ и его программное обеспечение не

позволяют работать в КЗМ-методике, которая показывает наилучшее разрешение, в однопроходном режиме сканирования.

Далее этот же участок был просканирован в однопроходной ЭСМ-методике при том же напряжении на зонде (рис. 2, *d*). Как видно из этого рисунка, в сигнале пропала отрицательная составляющая, которую ранее отнесли к примеси топографии. В данном случае можно утверждать, что полученные изображения отражают расположение УНТ в матрице ПММА. Одно преимущественное направление УНТ в матрице, скорее всего, обусловлено методом приготовления образца, а именно использованием предварительно обработанных углеродных нанотрубок, а также нанесением раствора с УНТ с вращением образца. В том случае, если образец не вращать, поверхность будет более шероховатой. Кроме того, без предварительной функционализации УНТ образуют агломераты (рис. 3). Представленные изобра-

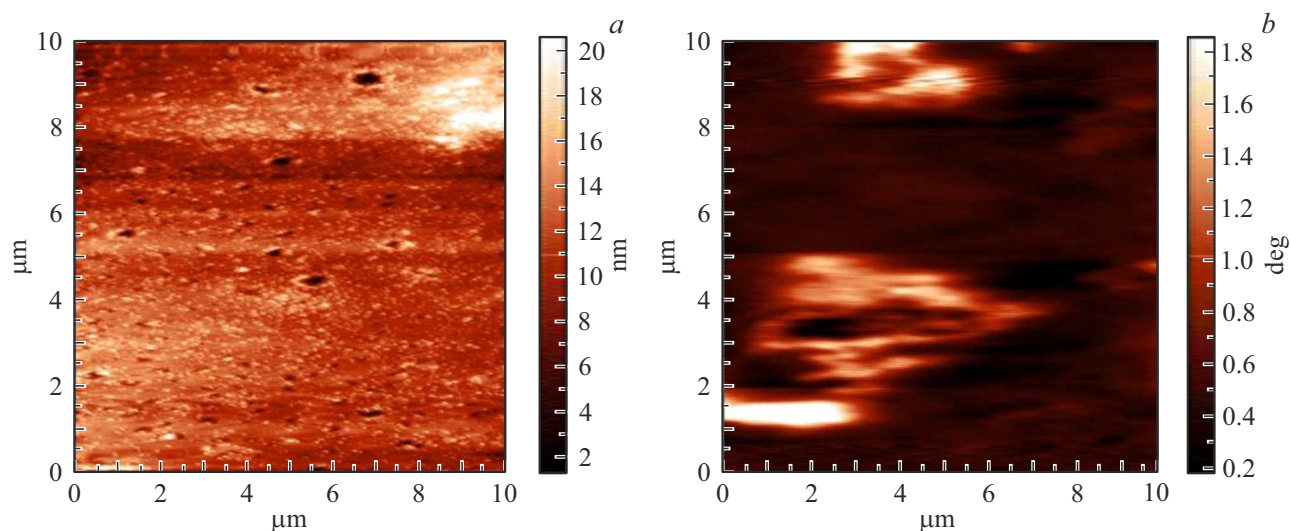


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности ПММА с 1 wt.% нефункционализированных УНТ (а) и ЭСМ-изображение этого участка (b).

жения были получены с помощью СЗМ с учетом ранее проверенных методик: АСМ-изображение топографии получено в полуконтактном режиме; данное изображение более нигде не использовалось (в отличие от двухпроходного режима сканирования); ЭСМ-изображение получено по однопроводной методике. Как видно из рис. 3,а, на поверхности имеются как выступы, так и впадины. Разброс по высоте составляет 18 nm в отличие от рис. 2,а (разброс по высоте 4 nm). Тем не менее использование однопроводного режима сканирования не привело к наличию артефактов, связанных с данными неровностями поверхности. Сигнал получен только от мест скопления УНТ (рис. 3, b). Полученные результаты (рис. 2, d и 3, b) показывают, что использование однопроводного режима сканирования позволяет избежать получения артефактов, которые имеются при использовании двухпроходных методик (рис. 2, b, c), и тем самым приводит к более достоверной интерпретации данных независимо от степени развитости поверхности.

При сканировании поверхности опытных образцов с использованием электростатической атомно-силовой микроскопии наблюдались области положительного и отрицательного потенциала. Проведенный сравнительный анализ показал, что области отрицательного потенциала обусловлены электростатическим взаимодействием лежащей в полимерной матрице УНТ и зонда. А области с положительным потенциалом являются артефактами, связанными с наличием выступов на поверхности образца. Полученные изображения ясно показывают, что функционализация УНТ обеспечивает необходимую деагломерацию УНТ, что способствует равномерному распределению углеродных нанотрубок в матрице полиметилметакрилата.

Таким образом, в работе экспериментально показано, что для визуализации распределения углеродных

нанотрубок в полимерной матрице могут применяться электрические методы АСМ. При этом была продемонстрирована возможность проведения исследований на АСМ с меньшей приборной комплектацией, чем описано в известных работах [11,12]. Использование однопроводных режимов сканирования позволяет получать достоверные данные о распределении углеродных нанотрубок в полимерной матрице независимо от шероховатости поверхности. Представленные в работе результаты могут быть использованы для развития методов исследования и контроля качества композиционных материалов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y.J. Kim, H.J. Kang, C.T. Moerk, B.-T. Lee, J.S. Choi, J.-H. Yim, *Sensors Actuators B*, **344**, 130269 (2021). DOI: 10.1016/j.snb.2021.130269
- [2] M.M. Harussani, S.M. Sapuan, G. Nadeem, T. Rafin, W. Kirubaanand, *Def. Technol.*, **18**, 1281 (2022). DOI: 10.1016/j.dt.2022.03.006
- [3] Z. Ali, S. Yaqoob, J. Yu, A. D'Amore, *Composites C*, **13**, 100434 (2024). DOI: 10.1016/j.jcomc.2024.100434
- [4] P. Parnian, *Macromol. Symp.*, **405**, 2100339 (2022). DOI: 10.1002/masy.202100339
- [5] W. Gao, N. Zhao, T. Yu, J. Xi, A. Mao, M. Yuan, H. Bai, C. Gao, *Carbon*, **157**, 570 (2020). DOI: 10.1039/D3RA07245B

- [6] C. Feng, D. Zhu, Y. Wang, S. Jin, *Materials*, **13**, 528 (2020). DOI: 10.3390/ma13030528
- [7] Y. Hashimoto, H. Ito, M. Sasajima, *Microscopy*, **69**, 167 (2020). DOI: 10.1093/JMICRO/DFAA006
- [8] D. Zhang, Y. Huang, W. Xia, L. Xu, X. Wang, *Polym. Compos.*, **45**, 398 (2024). DOI: 10.1002/pc.27785
- [9] M. Toader, H. Fiedler, S. Hermann, S.E. Schulz, T. Gessner, M. Hietschold, *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, 24 (2013). DOI: 10.1186/1556-276X-8-24
- [10] L. Liu, G. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 083302 (2010). DOI: 10.1063/1.3332489
- [11] O.A. Castañeda-Urbe, R. Reifengerger, A. Raman, A. Avila, *ACS Nano*, **9**, 2938 (2015). DOI: 10.1021/nn507019c
- [12] M.J. Cadena, R. Misiego, K.C. Smith, A. Avila, B. Pipes, R. Reifengerger, A. Raman, *Nanotechnology*, **24**, 135706 (2013). DOI: 10.1088/0957-4484/24/13/135706
- [13] R.R. Garipov, S.M. Khantimerov, S.G. L'vov, V.A. Shustov, N.V. Kurbatova, N.M. Suleimanov, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.*, **29**, 251 (2021). DOI: 10.1080/1536383X.2020.1833191