

УДК 541.64:539.2

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ МОРФОЛОГИИ  
УЛЬТРАТОНКИХ СЛОЕВ ПОЛИЭТИЛЕНА И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЙ  
В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ МЕТОДОМ  
ТЕМПЕРАТУРНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2001 г. Ю. К. Годовский\*, С. Н. Магонов\*\*

\*Государственный научный центр Российской Федерации  
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

\*\*Digital Instruments/Veeco Metrology Group  
112 Robin Hill Road,  
Santa-Barbara, California 93110, USA

Поступила в редакцию 07.09.2000 г.  
Принята в печать 08.11.2000 г.

Использование температурной сканирующей силовой микроскопии при повышенных температурах позволило визуализировать изменение кристаллической морфологии иnanoструктуры при плавлении и повторной кристаллизации в ультратонких слоях (20 нм) ПЭНП, полученных на Si-субстратах из горячих растворов. Исходная морфология таких слоев характеризуется квазидвумерными сферолитами, образованными агрегатами ламелей с гранулярной субструктурой. Быстрый нагрев выше температуры плавления с последующей закалкой полностью восстанавливает исходную морфологию. Кардинальные морфологические изменения наблюдаются при нагреве образца в область предплавления (85–100°C). При ступенчатом нагреве исходная морфология исчезает и вместо нее вырастают новые индивидуальные агрегаты ламелей в аморфной матрице, которая кристаллизуется при более низких температурах с образованием ламелей меньших размеров. При повышении температуры скачком выше 70°C квази-2D-сферолитная морфология в результате локальных перестроек трансформируется в сетку разветвленных под малыми углами ламелярных лент. Ее контуры сохраняются и после ее нагрева выше  $T_{пл}$ . Скорость роста ламелей при кристаллизации или рекристаллизации в ультратонкой пленке ПЭНП нелинейна даже в начальной стадии, что скорее всего обусловлено ограниченной диффузией макромолекул к поверхности растущих ламелей в таком стесненном пространстве. Кристаллизация и рекристаллизация ультратонкой пленки ПЭНП сопровождается отделением расплавленной части полимера от поверхности субстрата с образованием большого числа дырочек, размер которых растет по мере протекания кристаллизации или рекристаллизации. Гранулярная субструктура ламелей сохраняется при всех режимах кристаллизации и рекристаллизации.

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к ультратонким полимерным слоям, толщина которых сравнима с размером полимерного клубка, в последние годы возрос в связи с возможностью их использования в различных нанотехнологиях [1–3]. Поведение макромолекул в

E-mail: godovsky@cc.nifhi.ac.ru (Годовский Юлий Кириллович).

таких ультратонких слоях (толщиной в несколько десятков нанометров) может существенно отличаться от их поведения в обычном блочном состоянии. Действительно, когда толщина слоя сравнима с радиусом инерции  $R_g$  полимерного клубка, такие характеристики полимера, как температура стеклования, ориентация сегментов цепи, степень кристалличности и другие могут сильно отличаться от соответствующих характеристик блочных полиме-

ров [4–9]. Компьютерное моделирование поведения макромолекул в ограниченном пространстве, в том числе и в супертонких слоях, с использованием метода Монте-Карло [10–13] и молекулярной динамики [14] также выявляет зависимость конформации цепей и их физических характеристик от размеров на шкалах, сравнимых с величиной  $2R_g$ .

Для кристаллических и мезоморфных полимеров центральным является вопрос о влиянии таких пространственных ограничений на кристаллизацию (плавление), формирование мезофаз и изотропизацию, степень кристалличности (мезоморфности) и морфологию. Общепринято, что в 3D-расплаве полимерные цепи принимают конформации невозмущенных клубков [15]. Более того, как следует из исследований кристаллизации полимеров с использованием метода нейтронного рассеяния, после кристаллизации радиус инерции макромолекул  $R_g$  остается практически таким же, как и в расплаве [16]. Складывание цепей при кристаллизации приводит к формированию метастабильных пластинчатых кристаллитов, толщина которых сравнима с радиусом инерции невозмущенного полимерного клубка  $R_g$ . В подходящих условиях эта метастабильность полимерных кристаллитов является причиной рекристаллизации и утолщения кристаллитов, и других родственных явлений [15].

Есть все основания предполагать, что кристаллиты в ультратонких полимерных слоях будут в большей степени метастабильны по сравнению с обычными условиями. В обширной литературе, посвященной кристаллизации полимеров [16–23], имеется лишь несколько публикаций по исследованию кристаллизации полимеров в ограниченном пространстве, в частности в ультратонких полимерных слоях [3, 24, 25]. Например, исследование структуры и кинетики кристаллизации ультратонких ( $<100$  нм) пленок полиди-*n*-гексилсилана, полученных центрифугированием разбавленного раствора, выявили наличие критической толщины в 15 нм, близкой к толщине ламелярных кристаллитов. В более тонких слоях кристаллизация не происходит [3, 24]. Предполагается, что критическая толщина, начиная с которой возможна кристаллизация, связана с размером индуцированных подложкой зародышей. При увеличении толщины слоя от 15 до 50 нм скорость кристаллизации резко возрастает и далее меняется мало.

Среди ограниченного числа методов, доступных для исследования ультратонких полимерных слоев, в последнее время особенно плодотворным становится метод сканирующей силовой микроскопии (ССМ), позволяющий идентифициро-

вать морфологию иnanoструктуру поверхностей гетерогенных полимеров в реальном пространстве [26–31]. Экспериментальные возможности ССМ резко расширились в самое последнее время в связи с использованием в таких микроскопах нагревательных и охлаждающих устройств. Это открывает возможность визуализации в реальном пространстве структурных изменений при фазовых превращениях в полимерах в широком интервале температур [31–35]. В частности, ССМ уже использовали для исследования структурных изменений при плавлении и кристаллизации, а также и кинетики роста сферолитов и дендритных структур, в ультратонких пленках низкотемпературных ПЭО [25, 36] и поли-*ε*-капролактона [36], осажденных на поверхность Si-подложек методом центрифугирования растворов.

ССМ использовали также для исследования кристаллизации, плавления, формирования мезофаз и изотропизации тонких пленок мезоморфных полисилоксанов [32, 35, 37], полученных методом натирания на Si-подложках. Для ПЭО, в частности, установлено, что в ультратонких слоях кинетика кристаллизации и возникающая морфология контролируются поверхностной диффузией материала к растущему образованию и его включением в формирующиеся кристаллиты [32]. Несомненно, что дальнейшее накопление экспериментальных данных по формированию морфологии кристаллических полимеров в ограниченном пространстве поможет выявить основные факторы, контролирующие кристаллизацию в таких условиях.

Цель настоящего исследования – визуализация морфологии ультратонких слоев ПЭ методом ССМ в широком температурном интервале, включая морфологические изменения в температурных областях плавления и кристаллизации, с акцентом на выявление характера морфологических превращений в исходной метастабильной морфологии и некоторых кинетических аспектов кристаллизации и рекристаллизации. Кроме того, предполагалось также выяснить, происходит ли самопроизвольное отделение ультратонких слоев ПЭ с поверхности подложки в том случае, когда слои оказываются целиком (выше  $T_{\text{пл}}$ ) или частично в расплавленном состоянии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Полимер и образцы*

Исследование выполняли на образцах ПЭНП с индексом расплава 2.3 г/10 мин. Термические характеристики ПЭНП получали на приборе ДСК-30 системы TA-3000 (“Mettler-Toledo”) с использова-

нием фирменного программного обеспечения STAR. Температура плавления, полученная экстраполяцией значений температур пиков плавления при различных скоростях нагрева (от 0.2 до 20 град/мин) на “нулевую скорость” нагрева составляет 112.3°C. Степень кристалличности, оцененная по теплоте плавления ( $Q_f = 88.5$  Дж/г) по стандартной процедуре, составляла ~30%. При охлаждении расплава со скоростью 20 град/мин кристаллизация начиналась при температуре ~95°C.

Ультратонкие слои ПЭНП готовили на поверхности Si-подложек по методике вытягивания субстрата из растворов. Si-подложку помещали в горячий (110°C) раствор ПЭНП в ксилоле (0.1 мас. %) и после выдержки в растворе в течение 10 мин образец равномерно вытягивали из раствора. Толщина и морфология образовавшегося слоя ПЭНП на подложке зависели от скорости вытягивания подложки из раствора вследствие конкуренции охлаждения подложки, кристаллизации полимера и других факторов. Измерения методом ССМ толщины образовавшихся слоев ПЭНП при скорости вытягивания подложки ~1 см/мин показали, что при таких условиях удается получить достаточно равномерные слои толщиной ~20 нм с воспроизводимой кристаллической морфологией.

### Методики ССМ

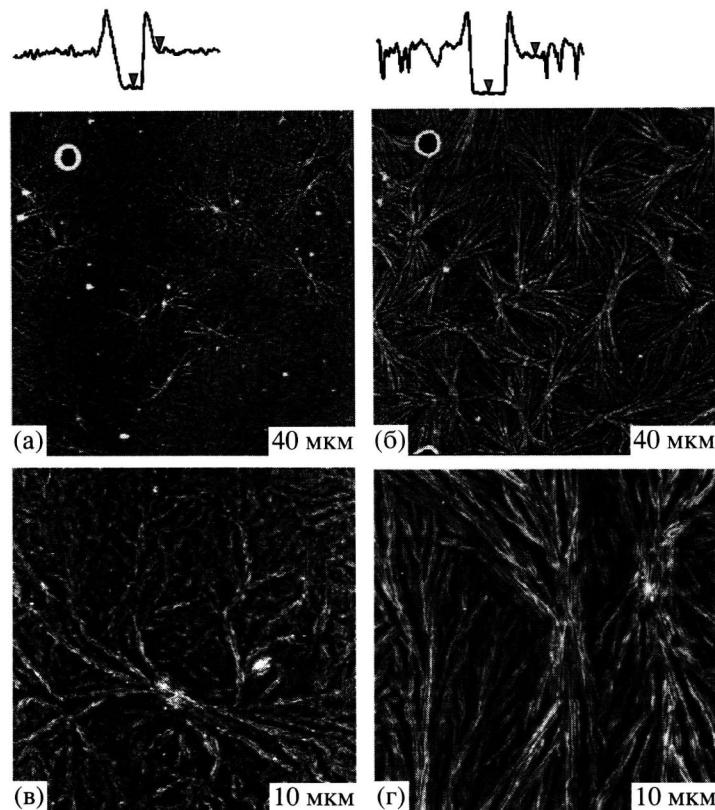
ССМ-исследования проводили на сканирующем силовом микроскопе Nanoscope™ Ша MultiMode™ (“Digital Instruments”, Santa Barbara, CA). Микроскоп был оснащен вертикальным J-сканером с вертикальным позиционированием и с максимальной площадью сканирования ~120 × 120 мкм. В экспериментах использовали Si-пробы (ширина ~40, толщина ~1.5, длина ~220 мкм, резонансная частота 150–200 кГц, жесткость ~40 Н/м) с острым наконечником (радиус ~10 нм). Все измерения проводили в осциляционном режиме, когда в каждом цикле колебаний острие приходит в кратковременный контакт с образцом.

Такой режим является наиболее приемлемым для исследований полимеров. В этом режиме пробу возбуждали на резонансной частоте, и изменение ее амплитуды использовали для управления сканированием пробы по поверхности образца. Для поддержания амплитуды пробы на заданном уровне в различных точках образца вертикальное положение образца регулировали при помощи пьезокерамического сканера. Одновременно с изменением амплитуды осциллирующей пробы регистрировали изменение фазы пробы, вызванное си-

ловым взаимодействием пробы–образец. Такие фазовые изображения показывают высокий контраст субмикронных структур в гомогенных образцах и часто используются для узнавания различных компонент в гетерогенных полимерных системах (смеси, сополимеры, композиционные материалы и т.д.). Изображения получали при амплитуде свободно осциллирующего кантителевера  $A_0 = 20\text{--}30$  нм, и установочной амплитуде  $A_{sp} = 0.8\text{--}0.9A_0$ . Изображения топографии и фазы всегда записывали одновременно.

Измерения проводили между комнатной температурой и 130°C с использованием микронаагревательного устройства, разработанного для Nanoscope™ Ша MultiMode™ на фирме “Digital Instruments”. Принцип действия устройства описан в работах [38, 39]. Точность поддержания температуры составляла ±0.1°C, максимальная скорость изменения температуры 5 град/с. Для получения изображений при повышенных температурах до необходимой температуры нагревали не только образец, но и Si-пробу, что позволяло избегать конденсации и испарения влаги на поверхности кантителевера и, соответственно, отклонений от резонансной частоты. Изменение температуры пробы сопровождалось изменением резонансной частоты, в связи с чем при каждой новой температуре проводили соответствующую настройку частоты. При температурных ССМ-исследованиях запись изображений при каждой температуре занимала от нескольких минут до ~1 ч в зависимости от размера изображения и уровня необходимого взаимодействия игла–образец. При повышенных температурах для предотвращения нагрева сканера выше 40°C применяли специальное проточное терmostатирующее устройство.

При исследовании процессов плавления и рекристаллизации образцов ПЭНП использовали два температурных режима: режим ступенчатого нагрева и режим температурного скачка (*T*-скачок). В режиме ступенчатого нагрева температуру повышали ступенчато с инкрементом в 5°C вплоть до полного плавления образца, и при каждой температуре записывали изображения. В режиме *T*-скачка образец нагревали со скоростью 5 град/с от комнатной температуры до предварительно выбранной температуры и после достижения этой температуры записывали изображения. Аналогичные режимы использовали и при охлаждении образца. Начальная скорость падения температуры после отключения микронаагревателя составляла ~10 град/с, однако по мере приближения к заданной температуре скорость охлаждения заметно замедлялась.



**Рис. 1.** Топографическое изображение (высота) слоев ПЭНП при комнатной температуре (а, в) и при 70°C (после  $T$ -скачка) (б, г). Контраст соответствует изменению высоты 0–25 (а, в) и 0–35 нм (б, г). Над изображениями (а) и (б) приведены профили сечения длиной 10.5 микрон вдоль “ямы с буртиком”. Толщина слоев, отмеченных стрелками, ~20 нм. В нижнем правом углу здесь (и на всех последующих рисунках) указан линейный размер квадратного изображения.

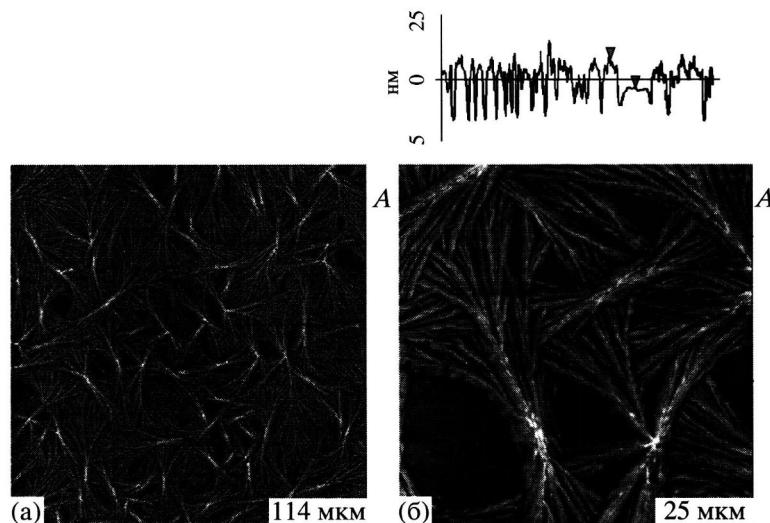
При температурных измерениях положение образца из-за теплового расширения (сокращения) отдельных компонент микроскопа и самого образца не оставалось постоянным во всех экспериментах. В связи с этим проводили регулировку положения оптического детектора, который регистрирует лазерный луч, отраженный с поверхности пробы. При небольших температурных инкрементах (5–10°C) такую регулировку осуществляли с помощью шагового мотора, в то время как при больших температурных инкрементах иглу выводили из контакта с поверхностью образца и дождались стабилизации температуры образца. В результате температурных дрейфов исходное место обычно смещалось на 1–2 мкм от исходного положения. Для регистрации индуцированных температурными изменениями морфологических изменений одного и того же места в образце сначала получали изображение больших (20–40 мкм) обла-

стей, после чего анализировали изменения структуры на меньших шкалах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Исходная морфология и ее температурная устойчивость

Исходная морфология закристаллизованной в процессе вытяжки из горячего раствора ультратонкой пленки ПЭНП характеризуется “квази-2D-сферолитной” структурой (рис. 1а, 1в). Такие сферолиты представляют собой сноповидные структуры, с разветвляющимися от центров фибрillами на расстояния в несколько микрон. Профиль сечения вдоль “ямы с буртиком” (рис. 1а) показывает, что толщина пленки составляет около 20 нм. Аналогичная величина получена и при анализе толщины пленки на границе небольших по размерам темных углублений (рис. 1в). Таким образом, толщина сферолитов на несколько порядков меньше их диаметра, что позволяет иден-



**Рис. 2.** Топографические изображения (высота) слоев ПЭНП при 85°C (после  $T$ -скакка). Контраст соответствует изменению высоты 0–60 нм. Над изображением б приведено сечение вдоль направления A–A'. Расстояние по вертикали, отмеченное стрелками, ~20 нм. Пояснения в тексте.

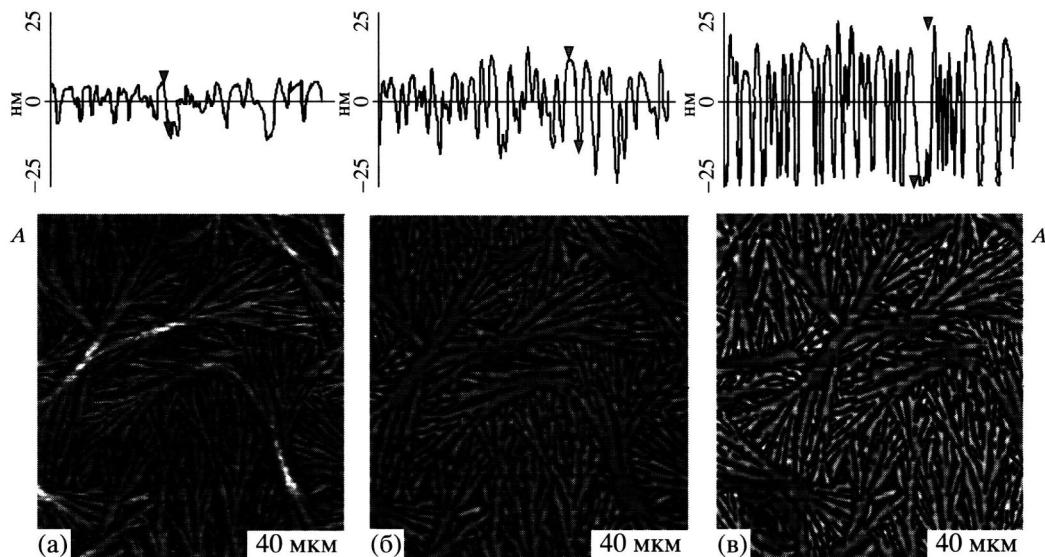
тифицировать их как “квази-2D-сферолиты”. В отдельных регионах видно взаимопроникновение сферолитов. Большие увеличения позволяют выявить ламелярную структуру таких сферолитов (см. ниже). Многие ламели, длина которых достигает 1 мкм, расположены под значительными углами к поверхности субстрата, и лишь некоторые ламели лежат практически в плоскости субстрата. Выше температуры плавления исходная морфология исчезает, и ультратонкая пленка ПЭНП становится аморфной.

Очевидно, что морфология таких ультратонких слоев и степень ее метастабильности определяется конкуренцией скорости кристаллизации и скорости вытягивания субстрата из горячего раствора. Для выявления степени метастабильности исходной морфологии изучали характер морфологических изменений при нагреве в области предплавления и выше плавления. Оказалось, что в результате цикла быстрый (5 град/с) нагрев от комнатной температуры выше  $T_{пл}$  с последующей закалкой до комнатной температуры, исходная морфология полностью восстанавливается. Это свидетельствует о том, что за столь короткое время нахождения пленки в области предплавления и в расплаве заметные рекристаллизационные процессы в исходной метастабильной морфологии развиты не успевают.

Характер изменений в исходной морфологии удается легко визуализировать при быстром нагреве пленки в область предплавления. Рисунки 1б, 1г воспроизводят изменения в исходной морфологии при быстром нагреве до 70°C и выдерж-

ке при этой температуре. Пребывание пленки при 70°C сопровождается дальнейшим развитием исходных спноподобных структур. При этом некоторые из существовавших в исходной пленке структур сохраняют свое исходное положение и ориентацию, в то время как другие сохраняют лишь позицию, но ориентация фибрил измениется. Кроме того, появляется много новых спноподобных структур, и детали всех этих структур становятся более четко выраженным. Профиль сечения вдоль той же “ямы с буртиком”, что и на исходной морфологии (рис. 1а) и близлежащего плотного слоя, показывает, что поверхность этого слоя становится более волнистой по сравнению с исходной. Характер морфологических изменений одного и того же места после  $T$ -скакка до 70°C особенно отчетливо выявляется при больших увеличениях (рис. 1в, 1г). Видно, что в исходной морфологии фибриллы в спноподобных структурах на самом деле представляют собой пачки скрученных ламелей. После нагрева до 70°C ламелярная структура как бы распрямляется. Одновременно в структуре появляются круглые черные дырочки. Можно предположить, что эти морфологические изменения являются следствием мелкомасштабного плавления и локальной реорганизацииnanoструктуры, которое одновременно сопровождается частичным локальным отделением расплавившейся части полимера от поверхности субстрата.

Морфологические изменения в исходной структуре (рис. 1а) становятся еще более ярко выраженным при скачке температуры до 85°C (рис. 2). Очень красивая сетка пересекающихся спноподобных структур в исходной структуре в результате нагрева



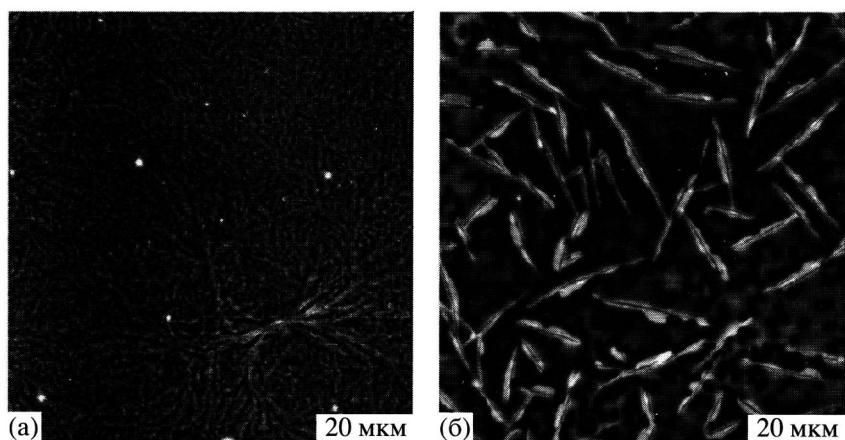
**Рис. 3.** Топографические изображения (высота) слоев ПЭНП при 90 (а) и 95°C (б, в) (после  $T$ -скакка). Изображение (в) получено спустя 40 мин после изображения (б). Контраст соответствует изменению высоты 0–35 (а) и 0–80 нм (б, в). Над изображениями приведены сечения вдоль направления A–A'. Расстояния по вертикали, отмеченные стрелками, составляют 17 (а), 28 (б) и 41 нм (в).

до этой температуры. Появляющиеся большие темные области (диаметром до 10 мкм) можно отнести к расплавленному материалу, поскольку при охлаждении данные области опять заполняются ламелярными образованиями. Величина ступеней между поверхностью структуры и темными областями (рис. 2б) составляет 12 нм, и это также подтверждает наличие расплавленного материала в темных областях. Глубина узких темных полосок между соседними пачками ламелей и многочисленных круглых дырочек в ламелярных агрегатах составляет ~20 нм (см. профиль сечения на рис. 2б). Свободные от полимера области, как и в предыдущем случае, появляются в результате отделения расплавленных областей полимера от подложки при указанной температуре.

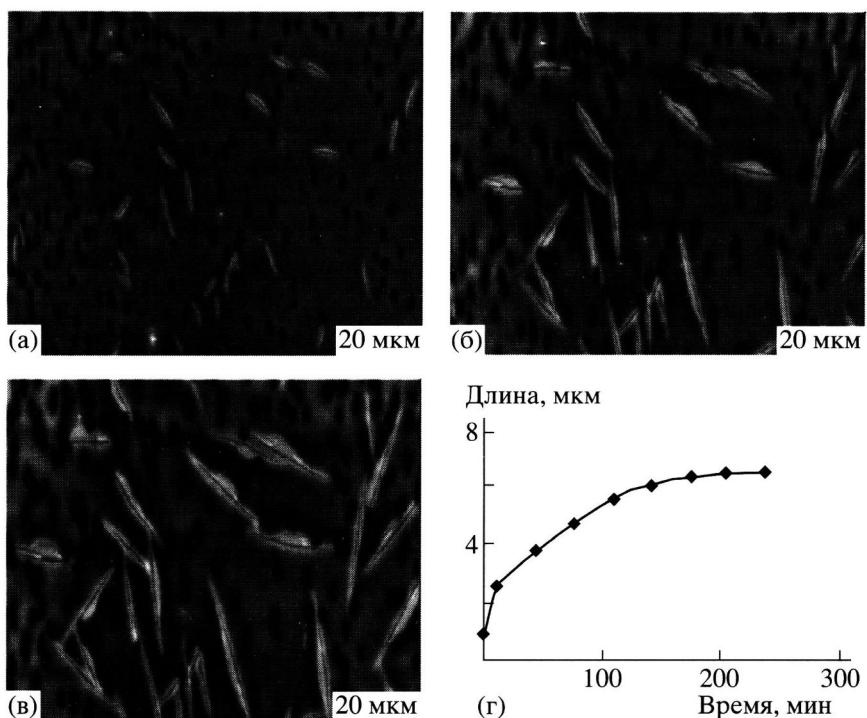
Дальнейшее повышение температуры до 90 и 95°C не изменяет общие контуры “разветвленной” морфологии, как это отчетливо видно из рис. 3. Хотя при данных температурах спноподобные структуры остаются частично кристаллическими, характерные черты ламелярной морфологии постепенно исчезают (рис. 3б), а сама морфология оказывается достаточно устойчивой во времени, как следует из сравнения двух последовательных изображений (рис. 3б, 3в), сделанных с перерывом в 40 мин. Существенно, что при этих температурах волнистость поверхности, отражающая высоту разветвлений, возрастает до 30–40 нм (см. профиль сечения над изображениями). Кро-

ме того, все большие области субстрата оказываются свободными от полимера.

Наиболее радикальные изменения исходной морфологии происходят при ступенчатом нагреве в область предплавления. При нагреве с инкрементом в 5°C от комнатной температуры до 85°C исходная морфология не изменяется, хотя структурные детали при нагревании становятся менее четко выраженным. Кардинальные изменения в морфологии начинаются выше 90°C. Типичный пример таких изменений приведен на рис. 4, который показывает, что вместо исчезнувшей исходной сферолитной морфологии в отдельных местах образца возникают агрегаты ламелей длиной в несколько микрон и шириной до 1 мкм. Эти агрегаты находятся над поверхностью расплавленной части пленки. При нагреве до 115°C агрегаты исчезают и пленка становится аморфной. Появление указанных ламелярных агрегатов свидетельствует о том, что плавление исходной морфологии сопровождается рекристаллизацией. Такая рекристаллизация при нагреве блочных кристаллических полимеров в область плавления обычно отмечается при исследовании термическими методами, например ДСК. Метод сканирующей силовой микроскопии позволяет визуализировать данный процесс, что демонстрирует рис. 5, показывающий, как процесс рекристаллизации развивается во времени. Небольшие, длиной ~1 мкм, исходные ламелярные образования постепенно укруп-



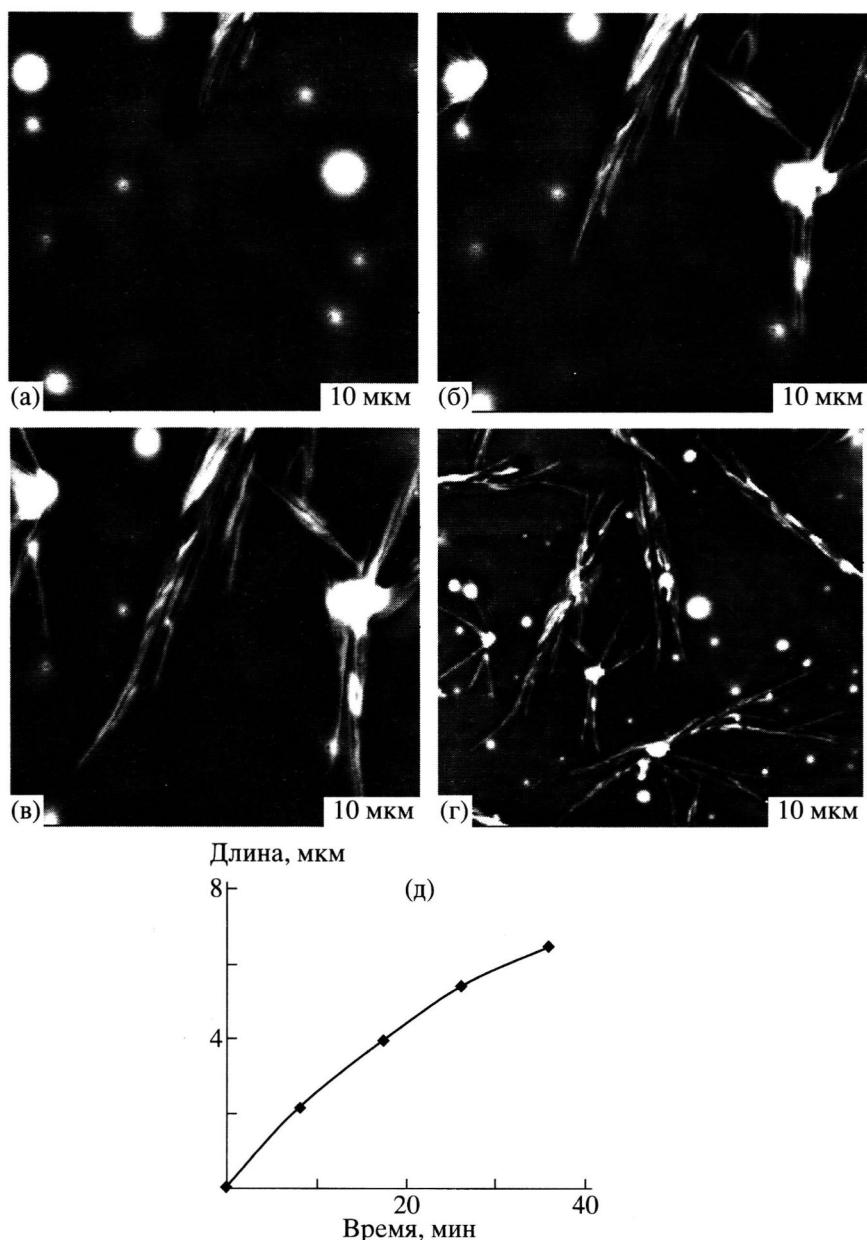
**Рис. 4.** Топографические изображения (высота) слоев ПЭНП при 25 (а) и 90°C (б) (после ступенчатого нагрева). Контраст соответствует изменению высоты 0–80 нм.



**Рис. 5.** Последовательные во времени топографические изображения (высота) ламелярных агрегатов, растущих в процессе рекристаллизации при 90°C (а–в), а также зависимость длины растущих ламелярных агрегатов от времени (г). Контраст соответствует изменению высоты 0–50 нм.

няются в ~10 раз. Кинетика их роста оказывается сильно нелинейной, как это видно из рис. 5г. Начальная скорость роста, оцененная из указанной зависимости, составляет 0.9 мкм/мин, затем она сильно замедляется, и процесс рекристаллизации растягивается на ~4 ч. В некоторых местах ламелярные образования сталкиваются друг с другом, и это ограничивает их рост.

В процессе рекристаллизации в расплавленной части ультратонкой пленки возникает большое число черных дырочек, представляющих собой поверхность субстрата, не покрытую полимером (рис. 4, 5). При росте некоторые дырочки сталкиваются между собой, что приводит к укрупнению их размеров. Формирование и рост таких дырок, как уже отмечалось выше, является



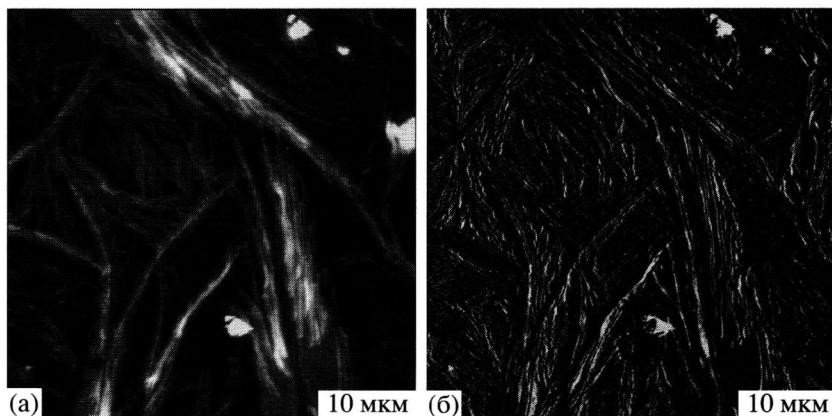
**Рис. 6.** Последовательные во времени топографические изображения (высота), демонстрирующие кинетику развития ламеллярных агрегатов при температуре кристаллизации 100°C (а–г), д – зависимость линейного размера ламелей от времени. Изображения а–в получены в одном и том же месте (размер  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ ), изображение (г) соответствует увеличенному размеру ( $30 \times 30 \text{ мкм}^2$ ). Контраст на этих изображениях отвечает вариации высоты 0–50 нм.

следствием отделения расплавленных областей пленки от поверхности Si-субстрата.

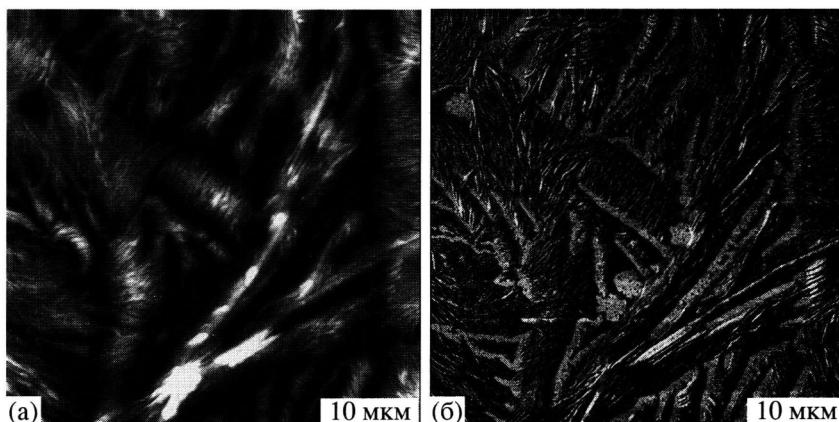
#### *Морфология, возникающая при повторной кристаллизации*

Кристаллизация ультратонкой пленки ПЭНП, прогретой выше температуры плавления, не приводит к восстановлению “квази-2D-сферолитной”

морфологии. Вместо нее обычно сначала возникают агрегаты ламелей, характерный пример зарождения и развития которых при 100°C приведен на рис. 6. Кинетика развития таких структур показывает, что начальная скорость их роста составляет 0.25 мкм/мин и постепенно уменьшается. Существенно, что даже после длительной выдержки при указанной температуре образовавшиеся агрегаты ламелей находятся в окружении расплавленного



**Рис. 7.** Топографическое изображение (высота) (а) и фазовое изображение (б) после кристаллизации при 100°C и естественного охлаждения до комнатной температуры. Контраст на этих изображениях соответствует вариации высоты 0–80 нм.

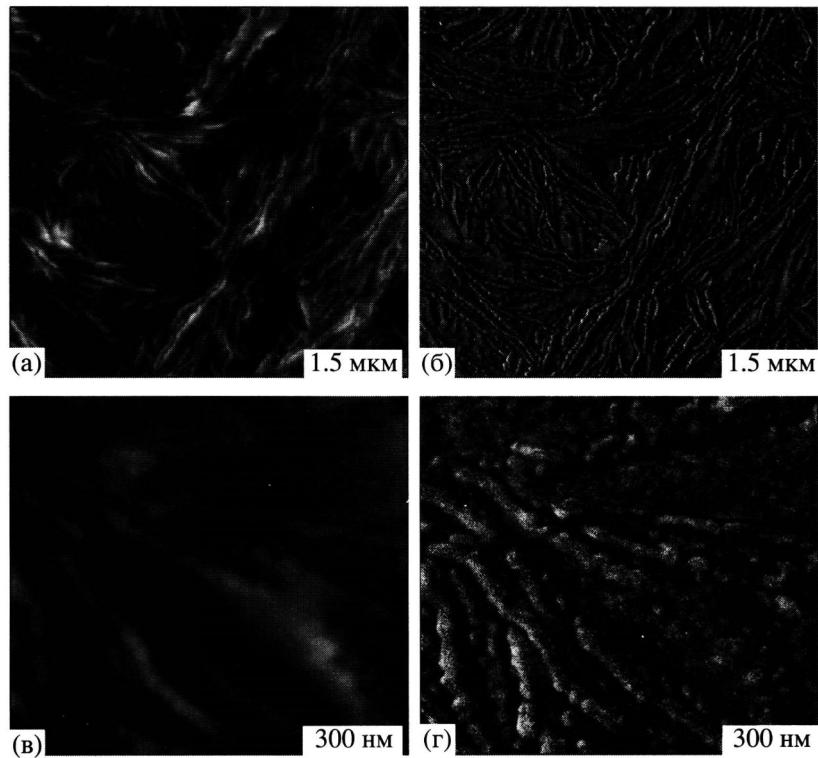


**Рис. 8.** Топографическое изображение (высота) (а) и фазовое изображение (б) ультратонкого слоя ПЭНП после кристаллизации при 90°C и естественного охлаждения до комнатной температуры. Контраст на этих изображениях соответствует вариации высоты 0–100 нм.

полимера, занимая лишь ~20% поверхности пленки. Это отчетливо видно из рис. 6г, на котором представлена конечная морфология, образовавшаяся при 100°C. Конечная морфология меньших областей не сильно отличается от тех, где осуществлялось непрерывное сканирование при кристаллизации, что свидетельствует о минимальном влиянии иглы на кристаллизацию. Существование ламелей и аморфных областей сохраняется при 100°C сколь угодно долго, и при этой температуре дальнейшая кристаллизация не происходит.

Аморфные области начинают кристаллизоваться при  $T < 100^\circ\text{C}$ , в процессе последующего охлаждения заполняясь ламелями значительно меньших размеров по сравнению с уже существующими агрегатами ламелей. В результате такой двухстадийной кристаллизации возникает двухуров-

невая ламелярная морфология. Пример такой морфологии при комнатной температуре показан на рис. 7. На фазовом изображении особенно отчетливо видны боковые грани больших ламелей, сформировавшихся на первом этапе кристаллизации, и боковые грани более мелких и более тонких ламелей, возникших на втором этапе кристаллизации. Понижение температуры первого этапа кристаллизации до 90°C не изменяет общей конечной морфологической картины (рис. 8): как и при 100°C, при 90°C возникают агрегаты ламелей, между которыми имеются значительные по размерам незакристаллизовавшиеся области, кристаллизация которых происходит лишь при последующем охлаждении. Средние размеры ламелей, образовавшихся при 90°C меньше, чем ламелей, возникающих при 100°C. Эта картина качественно



**Рис. 9.** Топографическое изображение (высота) (а, в) и фазовое изображение (б, г) исходного ультратонкого слоя ПЭНП (меньшие увеличения – см. рис. 1). Контраст соответствует вариации высоты 0–30 (а) и 0–20 нм (в).

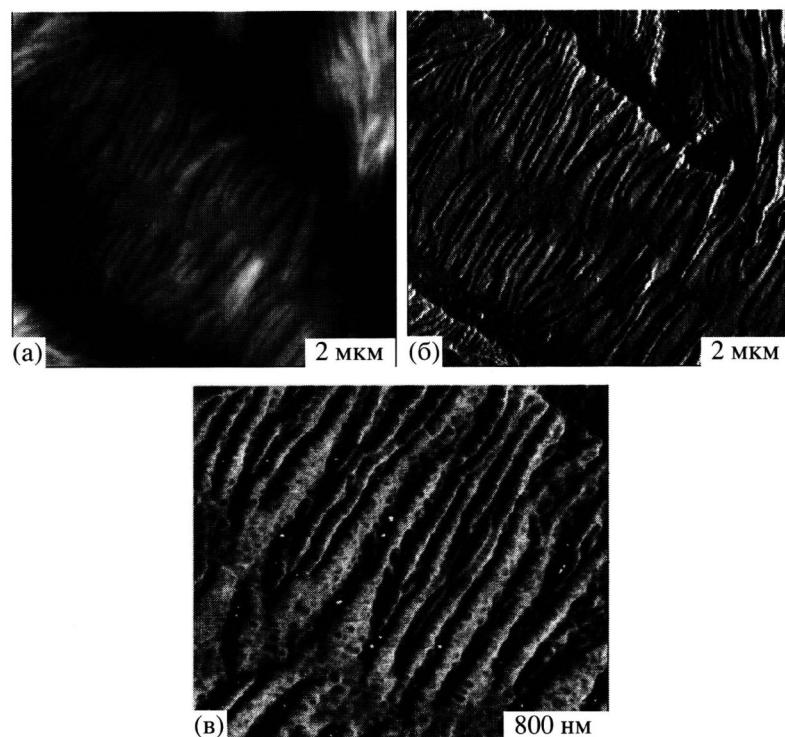
вполне соответствует классической зависимости размеров кристаллитов от температуры кристаллизации. Таким образом, двухэтапная кристаллизация, по-видимому, характерна для ультратонких пленок ПЭНП.

#### *Наноструктура ультратонких пленок*

ССМ-визуализация морфологии на субмикронных шкалах (<1–2 мкм) позволяет рассмотреть тонкие детали ламелярной организации. Характерный пример такой субмикронной структуры в ультратонкой пленке ПЭНП показан на рис. 9. Волнистость поверхности лучше выявляется на топографическом изображении (высота), в то время как тонкие детали ламелей четче проявляются на фазовом изображении. Глубина темных пятен, отчетливо видимых на топографическом изображении, составляет 20 нм, что хорошо соответствует толщине пленки. Типичный ультратонкий слой состоит из ламелярных лент длиной до 1 мкм. На поверхность слоя выходят как большие плоские поверхности ламелей, так и боковые их грани. Ориентация лент по отношению к субстрату меняется от параллельной до перпендикуляр-

ной. Ширина торцевых граней индивидуальных ламелей равна 10–15 нм. Торцевые грани ламелей отстоят друг от друга на ~30 нм и более, что свидетельствует об их неплотной упаковке. Размеры ламелей, лежащих в плоскости субстрата, составляют сотни нанометров в ширину и ~0.5 мкм в длину.

При еще больших увеличениях (рис. 9в, 9г) отчетливо выявляется тонкая гранулярная структура ламелей, причем не только больших поверхностей ламелей, но и их торцевых поверхностей. Диаметр гранул на торцевых поверхностях находится в пределах 10–15 нм, в то время как на поверхностях плоско лежащих ламелей диаметр гранул равен 6–8 нм. Гранулярная структура обнаруживается и после перекристаллизации исходной ламелярной структуры, что отчетливо видно на рис. 10. Это позволяет заключить, что такая гранулярная структура является имманентным свойством кристаллического состояния ПЭНП. Существенно, что подобная гранулярная структура обнаружена недавно во многих кристаллических полимерах [40, 41]. В этих работах выдвинута гипотеза о том, что такие гранулы являются первичными элементами кристаллической структуры полимеров.



**Рис. 10.** Топографическое изображение (высота) (а) и фазовые изображения (б, в) ( $2 \times 2 \text{ мкм}^2$  и  $800 \times 800 \text{ нм}^2$ ) ультратонкого слоя ПЭНП, возникающей после двухстадийной кристаллизации: сначала изотермически при  $90^\circ\text{C}$ , затем в процессе естественного охлаждения до комнатной температуры. Контраст соответствует вариации высоты 0–45 нм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря использованию методики температурной ССМ, впервые удалось охарактеризовать морфологию и наноструктуру ультратонких пленок ПЭНП и характер ее трансформации в температурной области плавления. Такие ультратонкие пленки относят к полимерным системам с пространственными ограничениями или со стесненной геометрией, в которых размер макромолекулярных клубков сравним с одним из размеров (толщина пленки), что может существенно сказываться на кристаллической морфологии и кинетике ее формирования. Действительно, характерными морфологическими элементами исходных ультратонких слоев ПЭНП являются квазидвумерные сферолиты, сформированные из агрегатов ламелей с тонкой гранулярной субструктурой. Подобные структурные образования наблюдали и в ультратонких пленках других кристаллических полимеров (например, ПЭО и поли- $\epsilon$ -капролактона), приготовленных центрифугированием разбавленных растворов [35, 36]. Несомненно, что морфология исходных ультратонких слоев, полученных вытягиванием подложки из разбавленного горячего раствора или его центрифугированием, яв-

ляется метастабильной вследствие конкуренции скорости кристаллизации и скорости вытягивания или растекания. Результаты для ультратонких пленок ПЭНП показывают, что ССМ представляет уникальную возможность визуализировать в реальном времени и пространстве процесс трансформации на микронном и субмикронном уровнях метастабильной структуры в более равновесную структуру (в подходящих условиях). В этом состоит огромное преимущество ССМ по сравнению с традиционными интегральными методами исследования неравновесной кристаллической структуры полимеров в блоке (ДСК, ДМА).

Изотермический рост индивидуальных ламелей и их агрегатов при кристаллизации и рекристаллизации оказался сильно нелинейным даже в начальной стадии. Такое поведение качественно отличается от кристаллизации в блоке, когда начальные скорости роста сферолитов или других кристаллических образований оказываются достаточно линейными вплоть до столкновений растущих структур [17, 22]. Скорость кристаллизации в блоке обычно замедляется на конечных этапах, прежде всего из-за аккумулирования некристаллизующихся компонентов вблизи кристаллического

фронта. Обнаруженная нелинейность роста на самых начальных стадиях в ультратонкой пленке ПЭНП свидетельствует скорее всего о том, что вблизи растущих кристаллических поверхностей с самого начала существует дефицит аморфного материала. Известно, что в ультратонких пленках молекулярная релаксация и диффузия сильно замедлены из-за взаимодействия макромолекул с твердой подложкой [42]. В связи с этим в ограниченном пространстве лимитирующим фактором кристаллизации может оказаться процесс транспорта аморфного материала к поверхности растущего кристаллического образования.

Многие аморфные (расплавленные) полимерные пленки на твердых субстратах при повышенных температурах оказываются метастабильными или неустойчивыми, и эта неустойчивость в конце концов приводит к распаду пленок и образованию в конечном счете отдельных капель на поверхности субстрата, независимо от степени смачиваемости этой поверхности [29, 43–45]. Важным кинетическим параметром оказывается толщина пленки, поскольку степень неустойчивости может резко возрастать с уменьшением толщины слоя. Действительно, например, в пленке полимерного смектика толщиной 10 нм в процессе отжига в течение 4 ч в аморфном состоянии (на 20 градусов выше температуры изотропизации) сначала происходит формирование маленьких дырочек, а после достижения определенного критического размера этих дырочек полимер между ними собирается в капли [44, 45]. Формирование дырочек, размер которых растет со временем, характерно и для исследованных нами слоев ПЭНП толщиной 20 нм. Это также может свидетельствовать о субкритической толщине таких пленок с точки зрения их устойчивости к распаду. Подобные эксперименты со значительно более толстыми пленками (500 нм) ПЭВП не обнаруживают заметного отделения полимера от подложки за сравнимые интервалы времени [46]. Процесс отделения критическим образом зависит от времени. При быстром нагреве выше температуры плавления и немедленной закалке до комнатной температуры времени для отделения пленки от подложки при этих температурах совершенно недостаточно, и потому исходная морфология практически полностью восстанавливается. Однако относительно продолжительная кристаллизация или рекрис-

таллизация сопровождается появлением и разрастанием дырок вследствие интенсивного отделения расплавленного материала от подложки. Предельным случаем такого поведения является формирование больших “чистых” областей (при экспериментах в режиме  $T$ -скачков). Важно подчеркнуть, что часто в действительности мы имеем дело лишь с частичным, а не с полным разделением полимера и подложки, поскольку очень тонкие слои материала могут сохраняться в этих местах на поверхности субстрата, вследствие чего такой процесс предлагается рассматривать как “псевдо-де-веттинг” [25].

Авторы признательны Б. Даниэлсу и К. Кошки (“Digital Instruments”) за разработку термического устройства для Nanoscope<sup>TM</sup> IIIa MultiMode<sup>TM</sup>. Ю.К. Годовский благодарен “Digital Instruments” и Калифорнийскому университету в Санта Барбаре (проф. Э. Крамер) за поддержку научного визита в Санта Барбари, где эта работа была выполнена.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Swalen J.D., Allara D.I., Andrade J.D., Chandross E. A., Garoff S., Israelashvili J., McCarthy T.J., Murray R., Pease R.F., Rabolt J.F., Wynne K.J., Yu H. // Langmuir. 1987. V. 3. № 6. P. 932.
2. Ulman A. An Introduction to Ultrathin Organic Films. From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. San Diego: Acad. Press, 1991.
3. Gelbart W. M., Ben-Shaul A. // J. Phys. Chem. 1996. T. 100. № 31. P. 13169.
4. Frank C.W., Rao V., Despotopoulou M.M., Pease R.F.W., Hinsberg W.D., Miller R.D., Rabolt J.F. // Science. 1996. V. 273. P. 912.
5. Chang Y.C., Frank C.W. // Langmuir. 1996. V. 12. № 12. P. 5824.
6. Prucker O., Cristian S., Bock H., Frank C.W., Knoll W. // Polym. Prepr. 1997. V. 213. № 2. P. 385.
7. Physics of Polymer Surfaces and Interfaces / Ed. by Sanches D. Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.
8. Tirrel M., Parsonage E. E. // Materials Science and Technology / Ed. by Cahn C.W., Haasen P., Kramer E.J., Thomas E.L. New York: VCH Publ., 1993. V. 12
9. Polymers in Confined Environments. Adv. Polym. Sci. 1999. V. 138. P. 1.

10. *Ten Brinke G., Ausserre D., Hadzioannou G.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. № 7. P. 4374.
11. *Kumar S.K., Vacatello M., Yoon D.Y.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. № 8. P. 5206.
12. *Vacatello M., Yoon D. Y., Laskowski B. C.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. № 1. P. 779.
13. *Wang J. S., Binder K.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 94. № 12. P. 8537.
14. *Bitsanis I., Hadzioannou G.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. № 6. P. 3827.
15. *Strobl G.* *The Physics of Polymers.* Berlin: Springer-Verlag, 1996.
16. *Wignall G.D.* // *Physical Properties of Polymers/* Ed. by Mark J. E., Eisenberg A., Graessley W.W., Samulski E.T., Koenig J.L., Wignall G.D. Washington: Am. Chem. Soc., 1993.
17. *Wunderlich B.* *Macromolecular Physics.* New York: Acad. Press, 1976. V. 2.
18. *Hoffman J.D., Davis G.T., Lauritzen J.I.* // *Treatise in Solid State Chemistry /* Ed by Hanny N. B. New York: Plenum Press, 1976. V. 3.
19. *Lotz B., Witmann J.-C.* // *Materials Science and Technology /* Ed. by Cahn C.W., Haasen P., Kramer E.J., Thomas E.L. New York: VCH Publ., 1993. V. 12.
20. *Barham P.* // *Materials Science and Technology /* Ed. by Cahn C.W., Haasen P., Kramer E.J., Thomas E.L. New York: VCH Publ., 1993. V. 12.
21. *Phillips P.J.* // *Rep. Progr. Phys.* 1990. V. 53. № 2. P. 549.
22. *Mandelkern, L.* // *Physical Properties of Polymers /* Ed. by Mark J.E., Eisenberg A., Graessley W.W., Samulski E.T., Koenig J.L., Wignall G.D. Washington: Am. Chem. Soc., 1993.
23. *Keller A., Hikosaka M., Rastogi S., Toda A., Barham P.J., Goldbeck-Wood G.* // *Self-Order and Form in Polymeric Materials /* Ed by Keller A., Warner M., Windele A.H. London: Chapman and Hall, 1995.
24. *Despotopoulou M.M., Frank C.W., Miller R.D., Rabolt J.F.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 21. P. 5797.
25. *Reiter G., Sommer J.-U.* // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. № 17. P. 3771.
26. *Магонов С.Н.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1996. Т. 38. № 1. С. 143.
27. *Magonov S.N., Reneker D.* // *Annul. Revs. Mat. Sci.* 1997. V. 27. P. 175.
28. *Magonov S.N., Heaton M.* // *Amer. Lab.* 1998. V. 30. № 4. P. 9.
29. *Sheiko S.S.* // *Adv. Polym. Sci.* 2000. V. 151. № 2. P. 61.
30. *Magonov S.N.* // *Encyclopedia of Analytical Chemistry /* Ed. by Meyers R. A. New York: Wiley, 2000. P. 7432.
31. *Abstrs. 1 Int. Conf. on Scanning Probe Microscopy of Polymers.* Santa Barbara, California, USA, 1999.
32. *Magonov S.N., Elings V., Papkov V.S.* // *Polymer.* 1997. V. 38. № 2. P. 297.
33. *Pearce R., Vancso J.* // *Polymer.* 1998. V. 39. № 7. P. 1237.
34. *Sikes H.D., Schwartz D.K.* // *Science.* 1997. V. 278. P. 1604.
35. *Magonov S.N., Godovsky Y.K.* // *Am. Lab.* 1998. V. 30. № 22. P. 15.
36. *Gullerud S.* PhD Thesis. Stanford Univ., 1999.
37. *Godovsky Yu.K., Papkov V.S., Magonov S.N.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. № 4. P. 976.
38. *Daniels B., Koski K.* // *Rev. Sci. Instrum.* (in press).
39. *Godovsky Yu.K., Magonov S.N.* // *Langmuir.* 2000. V. 16. № 7. P. 3549.
40. *Magonov S.N., Godovsky Y.K.* // *Am. Lab.* 1999. V. 31. № 4. P. 52.
41. *Hugel T., Strobl G., Thomann R.* // *Acta Polymerica.* 1999. V. 50. № 2. P. 214.
42. *Israelachvili J.N.* *Intermolecular and Surface Forces.* London: Acad. Press, 1992. Ch. 14.
43. *Foster M.D., Sikka M., Singh N., Bates F.S., Satija S.K., Majkrzak C.F.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. № 1. P. 605.
44. *Reiter G.* // *Langmuir.* 1993. V. 9. № 3. P. 1344.
45. *Sheiko S. S., Lermann E., Moeller M.* // *Langmuir.* 1996. V. 12. № 4. P. 4015.
46. *Магонов С.Н., Годовский Ю.К.* Неопубликованные результаты.

# Visualization of the Morphology of Ultrathin Polyethylene Layers and Its Variations over a Wide Temperature Range by Hot-Stage Atomic Force Microscopy

Yu. K. Godovskii\* and S. N. Magonov\*\*

\**Karpov Institute of Physical Chemistry, Russian Federal Research Center,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

\*\**Digital Instruments/Veeco Metrology Group,  
112 Robin Hill Road, Santa-Barbara, California 93110, the United States*

**Abstract**—The use of hot-stage atomic force spectroscopy at elevated temperatures allowed the visualization of a change in the crystal morphology and nanostructure upon melting and repeated crystallization in ultrathin (20 nm) LDPE layers obtained on Si substrates from hot solutions. The original morphology of such layers is characterized by quasi-two-dimensional spherulites formed by lamella aggregates with a granular substructure. Fast heating above the melting point followed by quenching completely restores the original morphology. Fundamental morphological changes are observed during sample heating to the premelting region (85–100°C). The original morphology disappears upon stepwise heating and new individual lamellar aggregates grow instead in the amorphous matrix which is crystallized at lower temperatures yielding lamellae of a smaller size. As temperature is increased in the jumplike manner above 70°C, the quasi-2D-spherulite morphology transforms via local rearrangements into the network of lamella tapes branching at small angles. Its contour is also retained after heating the network above  $T_m$ . The lamella growth rate upon crystallization or recrystallization in an ultrathin LDPE film is nonlinear even in the initial stage, which is most likely due to the bound diffusion of macromolecules to the surface of growing lamellae in such a confined environment. The crystallization and recrystallization of the ultrathin LDPE film is accompanied by dewetting of the melted part of the polymer with the formation of large number of holes whose size increases as the crystallization or recrystallization proceeds. The granular substructure of lamellae is retained regardless of the crystallization or recrystallization conditions.