

Úloha č. 3

Topografické změny v plazmaticky modifikovaných površích

Úkoly měření:

1. Seznamte se s metodikami charakterizace topografických změn v povrchových vrstvách.
2. Proveďte modifikaci povrchu polymerního materiálu nízkoteplotním plazmatem. Časový interval modifikace musí být dostatečně dlouhý (5-10 min.), tak aby došlo k topografickým změnám v povrchové vrstvě studovaného materiálu (0,01-5 μm).
3. Seznamte se s metodou mikroskopie atomárních sil – AFM (*Atomic force microscopy*).
4. Pomocí AFM zobrazte původní a plazmaticky modifikovaný povrch studovaného vzorku.

Poznámka: Měření na AFM bude prováděno za asistence odborně zaškoleného pracovníka, vzhledem ke složitosti celého zařízení, zejména s ohledem na jeho používání, nastavení, interpretaci výsledků, atd.

Použité přístroje a pomůcky:

1. Plazmatický reaktor pro modifikaci vzorků; typ Femto, výrobce Diener
2. Mikroskop atomárních sil – AFM; typ easyScan2, výrobce NanoSurf

Základní pojmy, teoretický úvod:

V důsledku působení plazmatu na povrch „měkkých“ materiálů, např. polymerů, dochází v důsledku dlouhé časové expozice a vysoké lokální teploty k tvorbě povrchového zvrásnění. Tyto změny mohou mít zásadní vliv na výsledné vlastnosti materiálů. Zejména na jeho tepelnou, mechanickou stabilitu a užitné vlastnosti.

Negativně nebo pozitivně se tyto změny mohou projevit v hodnotě měřeného kontaktního úhlů mezi modifikovaným materiálem a kapalinou (viz. *laboratorní úlohy č. 4 a 5*). Velikost kontaktního úhlů a s tím související hydrofilita (smáčivost) nebo hydrofobita (nesmáčivost) povrchu přímo souvisí s topografií povrchu. Jako příklad superhydrofóbního povrchu může být uveden lotosový list s jeho specifickou strukturou, viz. **Obr. 1**, a samočistícími vlastnostmi [1].

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky





Obr. 1: Struktura lotosového listu s hrbolky obsahujícími malé chloupky, obr. W. Barthlott, podrobněji v odkazu [1].

Základní metody studia topografických změn povrchu

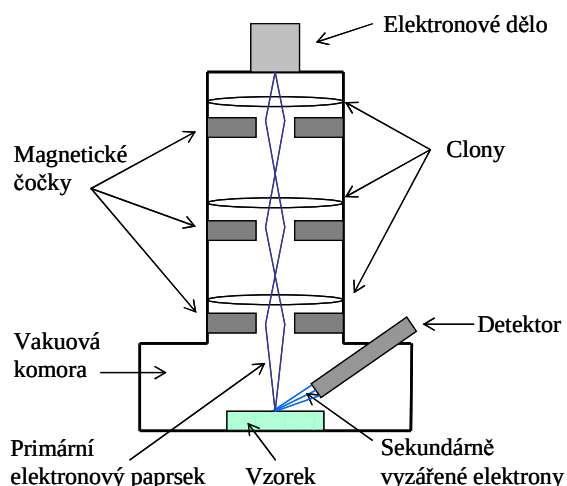
V rámci tohoto úvodu do laboratorního cvičení se zmíníme o dvou základních metodikách charakterizace povrchové zvrásnění:

- I. Skenovací elektronová mikroskopie - **SEM** (*Scanning electron microscopy*).
- II. Mikroskopie atomárních sil – **AFM** (*Atomic force microscopy*).

I. SEM – Skenovací elektronová mikroskopie

V SEM se klasický světelný paprsek (užívaný v optické mikroskopii) nahrazuje paprskem urychlených elektronů, které jsou fokusovány pomocí elektromagnetických čoček. Rozlišovací schopnost SEM je v řádech nanometru, v závislosti na konstrukci přístroje. Elektronové mikroskopy lze rozdělit na dva základní typy:

- **Transmisní** (TEM), u kterých detekujeme elektrony, jež prochází vzorkem,
- **Skenovací** (SEM), viz. **Obr. 2**, kde detekujeme sekundárně vyzářené nebo rozptýlené elektrony povrchem vzorku.



Obr. 2: Princip SEM.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky

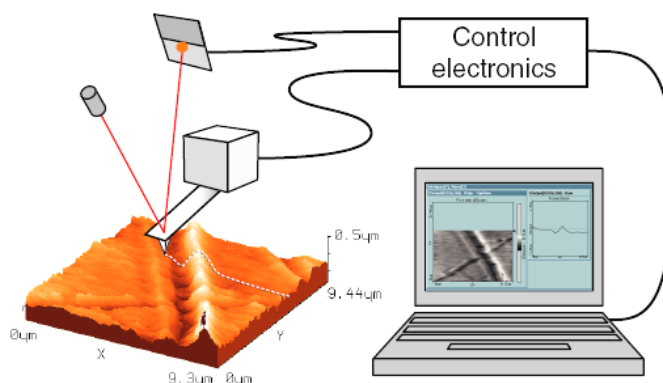
Základní podmínkou pro měření pomocí SEM, je u většiny měřících přístrojů, vodivost povrchu vzorku. Toho lze dosáhnout naprášením vhodné vodivé vrstvy např. uhlíku nebo zlata. Vzorek samotný musí být také pomocí elektrický vodivého lepidla na bázi uhlíku spojen s držákem, který je posléze umístěn do vnitřního prostoru mikroskopu

Princip SEM spočívá ve skenování povrchu vzorku linií po linii pomocí fokusovaného elektronového paprsku za hlubokého vakua (vakuum je nezbytné pro přenos elektronu a jejich fokusaci). Při skenování detekujeme sekundárně vyzářené elektrony pomocí detektoru, ze kterého je signál přenášen do počítače a následně transformován na obraz [2,3].

II. AFM – Mikroskopie atomárních sil

AFM je metoda založená na měření přitažlivých a odpuzivých sil mezi skenujícím hrotem a povrchem vzorku. Pro tyto měření se používá sonda skládající z držáku pro raménko na němž je umístěn tenký hrot, jež by měl mít na svém vrcholu pouze jeden atom (teoreticky).

Změna polohy raménko s hrotem je detekována pomocí dopadajícího laserového paprsku, který je odražen směrem na detektor. V závislosti na pozici a zkroucení raménka je signál z detektoru přenášen do počítače kde se transformuje na obraz. Skládání obrazu probíhá tak, že hrot skenuje vzorek linií po linii, viz. **Obr. 3**. Existují dvě možnosti změny polohy skenovaného místa na povrchu, buď se pohybuje celý vzorek nebo pouze sonda.



Obr. 3: Princip statického (kontaktního) módu AFM [4].

Rozeznáváme tyto základní režimy - AFM:

- kontaktní (hrot udržuje jemný mechanický kontakt se vzorkem),
- bezkontaktní (raménko s hrotem jemně vibruje v těsné blízkosti povrchu vzorku), a
- poklepový režim (raménko osciluje těsně nad povrchem vzorku a občas do něj jemně narazí – klepne).

Volba vhodného režimu závisí na typu studovaného materiálu a prostředí v kterém chceme snímat zkoumaný povrch. U multifunkčních přístrojů AFM, lze měřit ve vzduchu, definované atmosféře nebo kapalině, podrobněji viz. následující odkaz [5].

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky

Porovnání AFM a SEM

Obě metody mají svá pro a proti. V každém případě rozhoduje o použití dané metody AFM / SEM tyto faktory:

- typ studovaného materiálu (organický/anorganický),
- stabilita vzorku (vzduchu/vakuum/kapalina),
- vodivost vzorku,
- parametry jež chceme studovat, topografie, složení, magnetické vlastnosti, fázové rozdíly, atd.

V dnešní době se rozsah použití obou metod (AFM/SEM) překrývá, závisí pouze na typu a kvalitě používaného přístroje. Nicméně stále mají jednotlivé metodiky své přednosti a oblasti na něž opačnou metodu lze jen stěží použít. Např. SEM lze použít na rengenostрукturní analýzu vzorku (metodika EDS). Metody založené na principu AFM lze využít pro nanolitografii, respektive manipulaci s atomy, atd. Při SEM analýze polymerních (a obecně organických) vzorků je také nutno zvážit jejich odolnost vůči proudu elektronů, jemuž jsou během skenování vystaveny. Intenzita elektronového paprsku (energie dopadajících elektronů) nutná pro velká zvětšení může být natolik vysoká, že dojde k destrukci studovaného materiálu.

Pro účely tohoto laboratorní cvičení bude využíváno – AFM od firmy Nanosurf, easyScan2, viz. **Obr. 4**. Toto zařízení může pracovat v kontaktním nebo pokleповém módu v závislosti na typu kontrolní jednotky použité pro řízení procesu skenování. Měření lze provádět ve vzduchu se skenovacím rozsahem 70x70 μm a rozlišením v řádech desetin nanometru ve směru osy z a jednotek nanometru ve směru os x a y. Zařízení se skládá z řídicí jednotky, antivibračního stolu a skenovací hlavy s výměnnými hroty. Celá aparatura je propojena s osobním počítačem, přes který se zadávají parametry prováděné analýzy a provádí se vyhodnocení naměřených dat.



Obr. 4: AFM od švýcarské firmy Nanosurf, typ easyScan2 [4].

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Postup měření a pokyny k úloze:

1. Příprava substrátů pro charakterizaci – plazmatická modifikace

- Připravte 6 čistých vzorků zadaného polymerního materiálu o velikosti 1x1 cm. Při manipulaci se vzorky používejte latexové rukavice pro minimalizaci kontaminace povrchu vzorku. Každý vzorek očistěte ethanolem p.a. nebo acetonem p.a. (čistící prostředek volte podle stability daného materiálu) a nechejte v exsikátoru uschnout.
- U dvou vzorků proveďte plazmatickou modifikaci v době trvání 5 minut, u dalších dvou vzorků v době trvání 10 minut, viz. *Úloha č. 2 – Plazmatické modifikace vybraných materiálů*. Pečlivě si запиšte procesní parametry nastavené na plazmatickém reaktoru, druh plynu použitý při plazmatické modifikaci (dusík, argon, vzduch), jeho tlak a průtok.
- Modifikované a nemodifikované vzorky připevněte na kovový terčík, jež lze umístit pod hlavu AFM.
- Připravené vzorky skladujte v uzavřené sterilní láhvi.

2. Skenování vzorků pomocí AFM

- Pod dohledem vedoucího laboratorního cvičení se seznámte s principem fungování a základní obsluhou AFM přístroje easyScan2.
- Na základě pokynů vedoucího si podrobně запиšte parametry měření: rychlost skenování, rozlišení, atd.
- Do laboratorního protokolu přiložte získané záznamy (obrázky) modifikovaných a nemodifikovaných povrchů spolu s podmínkami přípravy a měření. Získané výsledky vám později poslouží i při interpretaci výsledků měření kontaktních úhlů smáčení v dalším laboratorním cvičení, viz. *Úloha 4 – Charakterizace povrchových změn pomocí měření kontaktních úhlů smáčení*.
- V závěru protokolu zhodnoťte získané výsledky a okomentujte topografické změny povrchu materiálu. Diskutujte vliv procesních parametrů na míru topografických změn a vliv těchto změn na povrchové vlastnosti materiálů.

Seznam použité a doporučené literatury:

- [1] <http://www.lotus-effekt.de/en/uns/index.php> (aktuální k: 10-2009).
- [2] BRUNDLE, C. R., EVANS, Ch. A. jr. WILSON, S. *Encyklopedia of materials characterization, surfaces, interface, thin films*. Elsevier, 1992. ISBN 0-7506-9168-9.
- [3] CAHN, R. W., HAASEN, P. KRAMER, E. J. *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment, Characterization of Materials*. Wiley-VCH Verlag, 2005. ISBN 3-527-31395-8.
- [4] <http://www.nanosurf.com> (aktuální k: 10-2009).
- [5] KUBÍNEK, R., VŮJTEK, M. MAŠLÁŇ, M. *Mikroskopie skenující sondou*. Vydavatelství Univerzity Palackého v Olomouci, 2003. ISBN 80-244-0602-0.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky

