

TESTOVÁNÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ NANOMATERIÁLŮ

Martin MUNZAR, Tomáš ČERNOHORSKÝ
RMI s.r.o., Lázně Bohdaneč, sale@rmi.cz

Nanomateriály pronikají do podvědomí člověka stále více a staly se v podstatě součástí běžného života lidí – příkladem mohou být nanovlákná, kosmetické přípravky, samočisticí povlaky, vysokokapacitní paměťová média atd. Nanomateriál lze definovat jako materiál, jehož stavební částice mají alespoň v jednom směru rozměry řádu 1–100 nm.

Podle serveru Nanotechnologie.cz lze nanomateriály rozdělit do těchto skupin:

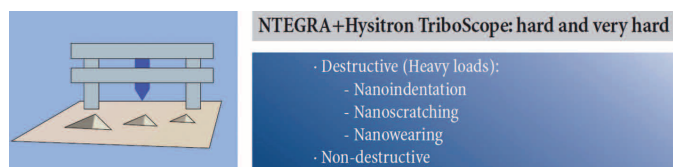
- nanopráškové materiály, nanočástice, kvantové tečky, nanovlákná,
- kompozitní materiály obsahující nanočástice,
- materiály s uhlíkovými nanotubicemi nebo fullereny,
- tenké vrstvy, nanovrstvy, nanopovlaky,
- nanostrukturní kovy a slitiny,
- nanokeramika,
- polymerní nanokompozity, polymerní nanomateriály.

Při těchto velikostech stavebních částic materiály velmi výrazně mění svoje vlastnosti ve srovnání s běžnými materiály, narůstá poměr plochy povrchu k objemu částic a připravované materiály tak často mají zcela nové a neočekávané vlastnosti. Rychlý rozvoj výroby a aplikace nanomateriálů s sebou ale také přináší nutnost charakterizovat lokální mechanické vlastnosti těchto materiálů s vysokým rozlišením v řádu nanometrů odpovídající velikosti nanočástic/stavebních jednotek. V tomto článku jsou diskutovány možnosti charakterizace lokálních mechanických vlastností materiálů v nanometrické škále s využitím nanoindentačních technik a technik využívajících AFM mikroskopii (Atomic Force Microscopy).

Nejpoužívanější technikou pro charakterizaci lokálních mechanických vlastností je nanoindentační metoda. Nanoindentace využívá velmi ostrý diamantový hrot, který se s definovanou silou zapichuje kolmo do povrchu zkoumaného vzorku (obr. 1), během měření se monitoruje závislost působící síly na hloubce vpichu (případně se měří ještě další veličiny jako elektrický proud, akustické vlny, atd.). Z naměřených závislostí pak lze získat data o tvrdosti, Youngově modulu pružnosti nebo viskoelastických vlastnostech zkoumaného vzorku. Rozsah sil používaných při nanoindentačních měřeních je v řádu μN až mN , hloubka vpichu do vzorku je v řádu nanometrů. Z toho vyplývají požadavky na vlastnosti ideálního testovacího zařízení:

- možnost aplikace malých sil, systém musí mít nízký systémový šum (tzv. „noise floor“),
- přesná kontrola a rozlišení hloubky vpichu,
- přesné polohování, nejlépe s nanometrovým rozlišením, měřicího hrotu vůči objektům na povrchu vzorku. Přesné určení polohy umožňuje testování individuálních stavebních jednotek nanomateriálů, případně rozhraní mezi nanočásticemi a okolím (nanokompozitní materiály), neboť zejména rozhraní mezi nanočásticemi a jejich okolím významně ovlivňují výsledné makroskopické vlastnosti materiálů.

Obr. 1 – Základní princip nanoindentace

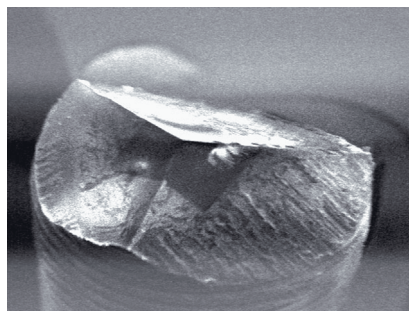


Je třeba také zdůraznit, že i přes relativně nízké hodnoty aplikované síly lze charakterizovat také velmi tvrdé materiály, protože

vlastní hrot je z diamantu, má velmi malé rozměry a aplikovaná síla tak působí na velmi mále ploše. Nanoindentaci lze provádět ve statickém režimu, kdy indentační hrot během měření nekmitá nebo ve stále populárnějším dynamickém režimu, kdy je na hrot během indentace vkládána periodická oscilační síla a analogicky k tradiční DMA (dynamické mechanické analýze) získáme komplexní modul pružnosti. Tato technika (někdy nazývaná nanoDMA) je ideální pro testování viskoelastických materiálů nebo charakterizaci velmi tenkých filmů. V případě, že se pohybujeme s výchylkou pouze v regionu viskoelastické změny materiálu, pak se jedná, na rozdíl od statické nanoindentace, i o nedestruktivní testování. Další výhodou dynamické metody je možnost získání většího množství dat z jediného indentu.

Vlastní vzorek se testuje pomocí indentačního hrotu se známými a dlouhodobě neměnnými vlastnostmi, může se používat několik geometrií hrotu v závislosti na experimentu. Nejčastěji se používá tzv. Berkowich diamantový hrot (obr. 2). Indentační hrot a vlastní indentační zařízení se nejdříve nakalibrují měřením materiálu se známými vlastnostmi (křemen, monokrystalický hliník) a poté se teprve provádí měření studovaných vzorků. Tato měření tak uživatelé poskytují absolutní hodnoty měřených veličin (lokální tvrdost, lokální modul pružnosti, lokální adhezivní síly atd.).

Obr. 2 – Diamantový nanoindentační hrot typu Berkowitch



Hardwarově se dnes používají tři řešení. Levnějším přístupem je použití nanoindentační hlavy v kombinaci s AFM, respektive SPM (Scanning Probe Microscopy) mikroskopem, zde je výhodou nižší cena, vykoupená ale minimálními možnostmi automatizace měření a zpravidla i mírně horšími dosahovanými parametry. SPM mikroskop musí vykazovat velmi dobrou stabilitu a tuhost konstrukce pro dosažení maximální citlivosti a spolehlivosti měření. Příkladem vhodné kombinace může být mikroskop Ntegra firmy NT-MDT kombinovaný s nanoindentační hlavou TS-70 (TS-75) americké firmy Hysitron. Základna mikroskopu je vyrobena z masivního titanu v kombinaci se safírem, což zaručuje dostatečnou mechanickou tuhost a teplotní stabilitu, vlastní nanoindentační hlava využívá patentované technologie transduceru, která zajišťuje nejen extrémně nízký šum ale i výbornou dlouhodobou stabilitu.

Pro větší počet vzorků a pokročilé nanoindentační techniky se stále více používají tzv. nanoindentory/nanoindentační laboratoře – specializované přístroje umožňující provádět nanoindentace s maximální citlivostí a v kombinaci s měřením dalších veličin (změna elektrických vlastností vzorku, měření vznikajících akustických

vln, měření v teplotních celách nebo kontrolovaném prostředí). Díky vysokému stupni automatizace je zároveň možné provádět testování na velkém počtu bodů, případně zcela automaticky testovat větší počty vzorků.

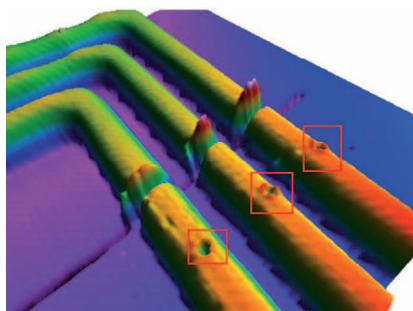
Typickým představitelem nejvyšší kategorie nanoindentorů je nanoindentační laboratoř TI-950 od firmy Hysitron, zobrazená na obrázku 3. Tento nanoindentor má jednu nebo dvě měřicí hlavy, které mohou pracovat současně a pokrývají rozsah sil od nN až po 10 N. Jedná se tak již o systém, který svým záběrem pokrývá jak oblast nanoindentací tak i mikroindentací. Obě hlavy jsou spojeny s tuhým žulovým rámem přístroje, vzorek je připevněn na stolku s motorizovaným posunem o vysoké přesnosti, pro zobrazení vzorku se používá optický mikroskop s vysokým rozlišením. Celý systém je umístěn na aktivním antivibračním stole a uzavřen v enviromentální komoře, která izoluje celý systém od okolního prostředí.

Obr. 3 – Nanoindentační laboratoř TI 950

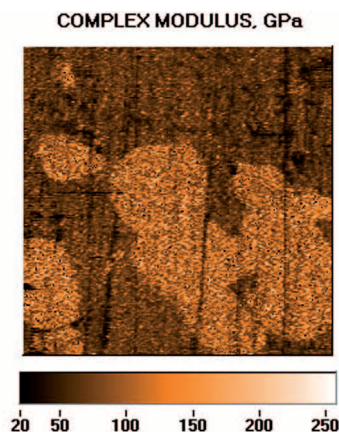


Firma Hysitron je lídrem v oblasti nanoindentací, na rozdíl od postupných modifikací mikrondentačních systémů směrem k nanoindentorům zvolila již od samého počátku technologii primárně vyvinutou pro nanoindentace. Díky tomu nanoindentační laboratoře Hysitron vykazují velmi nízký reálný šum a zejména velmi dobrou dlouhodobou stabilitu, která je nutná pro náročné experimenty (měření relaxačních procesů, creepů, atd.). Reálný šum (tzv. noise floor) je menší než 30 nN, což umožňuje například charakterizovat v dynamickém režimu i velmi tenké vrstvy (výchyłka pouze 3 nm). Unikátní technologií firmy Hysitron je i takzvané „in situ SPM zobrazování“, které díky subtilní konstrukci transduceru a integrovaným piezoposunům využívá přímo indentační hrot pro zobrazení (skenování) povrchu vzorku podobně jako v případě AFM mikroskopů. Díky této vlastnosti lze umístit hrot vůči studovaným strukturám na povrch vzorku s nanometrovou přesností, případně je možné provést okamžitě zobrazení povrchu po nanoindentaci. Ukázka „in situ“ zobrazení povrchu po provedené indentaci na MEMS součástce je na obrázku 4. I tato pokročilá měření lze automatizovat, uživatel tak získává velké množství dat pro vyhodnocení experimentu. Přístroj také umožňuje použití širokého spektra metod dynamického testování včetně tzv. „modulus mapping“ módu, kdy je možné získat lokální mechanické vlastnosti v rastru s více jak 65 000 body a to ve velmi krátkém čase (typicky do 10 minut). Na obrázku 5 je výstup z režimu Modulus Mapping pro vícefázový kovový vzorek (Si v Al). Novinkou je také možnost nanoindentačních měření až do teploty 400 °C při zachování všech vlastností systému.

Obr. 4 – „in situ“ zobrazení povrchu po provedené indentaci na MEMS součástce



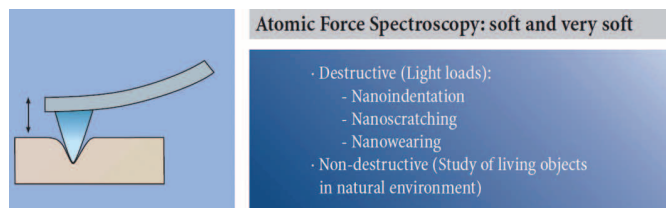
Obr. 5 – Modulus Mapping pro více fázový kovový vzorek (Si v Al)



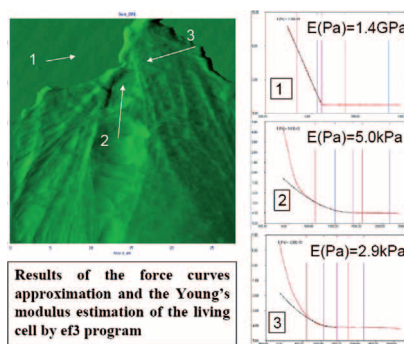
Třetí a zcela unikátní možností je spojení speciální miniaturizované nanoindentační hlavy, tzv. Picoindentoru s transmisním nebo skenovacím elektronovým mikroskopem, zpravidla ještě také v kombinaci s FIB (Focused Ion Beam), který slouží pro „uchycení“ měřených vzorků. Tato zařízení jsou již schopna přímo měřit interakce mezi jednotlivými nanočásticemi nebo charakterizovat mechanické vlastnosti malých nanostruktur.

Další techniky pro lokální charakterizaci mechanických vlastností materiálů v nanorozměrech využívají technologie AFM (Atomic Force Microscopy). Jednoduchou nanoindentací lze provést i s pomocí hrotu AFM mikroskopu, protože tyto hroty mají velmi malý průměr (již od jednoho nanometru výše) a AFM mikroskop pak umožňuje jejich polohování na povrchu vzorku s přesností jednotek až desítek nanometrů – viz obr. 6 a 7.

Obr. 6 – Základní princip AFM silové spektroskopie



Obr. 7 – Ukázka měření relativní hodnoty Youngova modulu pružnosti na vzorku tkáňe ve třech zvolených bodech s využitím AFM silové spektroskopie

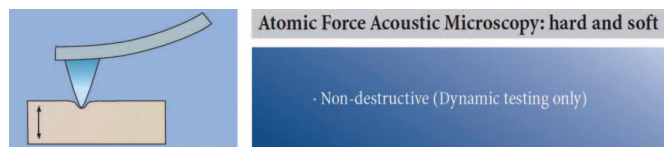


Měření se provádí v tzv. spektroskopickém módu, kdy se měří velikost aplikované síly v závislosti na vzdálenosti od povrch vzorku („force distance curve F-d“). Měření lze provádět v jednom bodě, několika bodech na čáře či v mřížce. Existuje také speciální měřicí mód, režim modulované síly (Force Modulation Microscopy), kdy vzorek je skenován v kontaktním módu hrotem, u kterého je zpětnou vazbou udržován konstantní ohyb raménka (režim konstantní síly), a navíc je hrot během skenování periodicky rozkmitáván (typicky mají kmity sinusový průběh). Měřená amplituda kmitů hrotu se pak mění podle elastických vlastností vzorku. Limitujícím faktorem použití hrotu AFM mikroskopu je ale nízká tuhost měřicího hrotu, navíc hodnota tuhosti pro jednotlivé hroty se liší a jejich vlastnosti

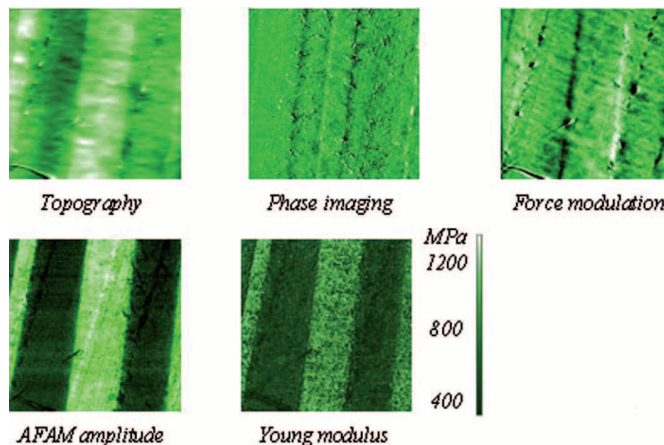
se během měření mění v důsledku opotřebené hrotu. Proto lze tuto techniku použít pouze pro velmi měkké až měkké materiály (buňky, polymery) a získaná data mají pouze relativní hodnotu – lze relativně srovnat tvrdost jednotlivých oblastí měřeného vzorku.

Druhou možností využití AFM mikroskopu pro měření mechanických vlastností je použití techniky AFAM (Atomic Force Acoustic Microscopy), která umožňuje nedestruktivní analýzu mechanických vlastností jak měkkých tak tvrdých materiálů. Nejedná se v tomto případě o typickou nanoindentační (tedy destruktivní) metodu, protože vlastnosti vzorku se měří pomocí AFM hrotu, který je pouze v kontaktu se vzorkem, ale nedochází ke vpichování hrotu do vzorku. Vzorek je umístěn na speciálním rezonátoru, který vystavuje vzorek širokému spektru vibrací. Lokální odezva vzorku na tyto vibrace je pak měřena pomocí skenujícího hrotu a vytváří se mapa mechanických vlastností vzorků (obr. 8). Tato unikátní metoda byla vyvinutá firmou NT-MDT ve spolupráci s Fraunhofer-Institute for Nondestructive Testing (IZFP) v Saarbrueckenu (autoři W. Arnold, U. Rabe). Metoda AFAM standardně poskytuje také pouze relativní hodnoty tvrdosti vzorku (kontrast/citlivost je zde ale řádově vyšší než u běžné používané metody fázového kontrastu), pokud se ale hrot nakalibruje na známém vzorku lze získat i absolutní data Youngova modulu pružnosti. Ukázka měření mechanických vlastností vzorku složeného z frakcí vysoko a nízko hustotního polyethylenu je na obr. 9, kde je zobrazena topografie povrchu, fázového kontrastu, mapa měřena v režimu modulované síly a mapa změřená pomocí AFAM metody s následným výpočtem Youngova modulu pružnosti. Z výsledků je patrná výrazně vyšší citlivost AFAM metody při detekci frakcí s odlišnými mechanickými vlastnostmi.

Obr. 8 – Základní princip techniky AFAM (Acoustic Force Atomic Microscopy)



Obr. 9 – Ukázka měření mechanických vlastností vzorku složeného z frakcí vysoko a nízko hustotního polyethylenu technikou AFAM



Firma RMI (↪ LABOREXPO 2009 vystavovatel) je zástupcem firem NT MDT a Hysitron v ČR a na Slovensku (www.rmi.cz).