

12,14,16

Исследование механических свойств полистирола при индентировании методом спектроскопии Мандельштама–Бриллюэна

© С.А. Вотяков¹, И.А. Кудряшов², С. Budich², А.С. Усеинов¹, Г.Х. Султанова¹, И.В. Лактионов¹

¹ ООО „Научспецприбор“,
Троицк, Москва, Россия

² Tokyo Instruments,
Tokyo, Japan

E-mail: savotyakov99@yandex.ru

Поступила в Редакцию 28 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 28 декабря 2024 г.

Принята к публикации 31 декабря 2024 г.

Точечно изучен процесс деформации материала полистирола как во время нагружения *in situ*, так и после снятия нагрузки. Подобных расширенных возможностей и экспериментальных условий без использования специальных иммерсионных жидкостей позволяет добиться комбинированная система прозрачного алмазного индентора-объектива, совмещенного с конфокальным бриллюэновским микроскопом в конфигурации обратного рассеянного света. По частотным сдвигам бриллюэновских спектров образца полистирола были точно оценены области под отпечатком и за его пределами в процессе индентирования при нагрузке в 1 N и после нагружения материала.

Ключевые слова: прозрачный индентор, деформация, полимеры, наноиндентирование.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59790.355

1. Введение

Прозрачный алмазный индентор-объектив эффективен при использовании со спектрометрами комбинационного рассеяния света и позволяет изучать образцы в процессе индентирования *in situ* без использования специальных иммерсионных жидкостей и точно исследовать механические свойства материалов посредством совмещения механических испытаний со спектроскопическими методами [1–3]. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния можно изучать фазовые переходы, происходящие во время деформации кристаллических материалов и лекарственных полиморфных модификаций [4–5]. Также возможно точечное и количественное определение значений напряжений и их характера (растяжение или сжатие) как в области под индентором, так и за его пределами, благодаря концепции тензора фононных мод Грюнайзена [6].

Однако существуют полимерные образцы, в частности, полистирол, слабо чувствительные к спектроскопии комбинационного рассеяния, но в то же время дающие хороший сигнал от колебаний акустических фононов. Для таких образцов перспективен метод спектроскопии Мандельштама–Бриллюэна [7]. Данный метод предлагает оптический способ исследования упругих и вязкоупругих свойств полимеров на частотах акустических фононов.

Полимерные материалы в последнее время активно распространены в различных областях промышленного производства: в авиации, космической технике, лазерной

технике. Они используются для создания нанокомпозитов с полимерной матрицей [8], при создании диэлектрических оптических микрорезонаторов [9]. В области микрорезонаторов особое распространение получил полистирол, на микросферы из которого интегрируются одномерные наноматериалы для создания экситонной генерации [10]. При насаждении наноматериалов на резонатор полистирол деформируется, что может препятствовать возникновению генерации в связи с изменением геометрических свойств резонатора.

Актуально детальное изучение механических свойств полистирола как во время нагружения *in situ*, так и после снятия нагрузки. В частности, это может способствовать оптимизации методов осаждения наноматериалов на полимеры. Имитация всесторонней деформации достигается с помощью индентора. По сдвиговым характеристикам стоковой компоненты определяется характер деформированных областей, а также оценивается преобладание отдельно взятых компонент деформации в разных участках под индентором. В настоящей работе продемонстрирована возможность точечного картографирования деформированных областей под индентором и за его пределами по бриллюэновским частотным сдвигам. Сравнение данных карт нагруженного образца и карт образца после снятия нагрузки позволяет получить расширенную информацию об механических свойствах материала. Продемонстрированы расширенные возможности индентора-объектива, совмещенного с конфокальным бриллюэновским микроскопом.

2. Методика эксперимента и теория

Снятие бриллюэновских спектров под индентором-объективом происходит в геометрии обратного рассеяния. При конфигурации обратного рассеяния в изотропной среде частотный сдвиг Бриллюэна можно представить следующим образом [11]:

$$\delta\nu_B = \frac{2n\nu_L}{\lambda_0}, \quad (1)$$

$$\nu_L = \sqrt{\frac{M}{\rho}},$$

где ρ — плотность среды, n — показатель преломления, ν_L — продольная скорость звука в среде, M — продольный модуль упругости.

Параметры среды под нагрузкой могут сильно изменяться в областях пластической деформации; также они слабо меняются при упругих деформациях. Точный количественный расчет изменения плотности среды, скорости звука и продольного модуля упругости в рамках данного метода остается затруднительным, так как изменение этих параметров взаимозависимо. Однако при построении карт распределения частотных сдвигов Бриллюэна можно делать качественные выводы о деформациях и изменении плотности материалов в областях отпечатка и за его пределами. Как и в случае со спектроскопией комбинационного рассеяния, характер деформации — растяжение или сжатие — определяется в зависимости от смещения пиков в сторону низких или высоких частот соответственно. Картографирование по частотным сдвигам является самым достоверным, так как из формулы (1) можно видеть, что данный сдвиг включает все структурные изменения.

Области под наконечником и за его пределами подвергаются пластическим и упругим деформациям, но исключительно по частотным сдвигам нельзя сказать, какой из этих типов деформации преобладает в отдельно взятой точке, так как смещение пиков имеет место и при исключительно упругой деформации. Решение этой проблемы кроется в сравнении одних и тех же областей карт распределения частотных сдвигов, полученных в процессе нагружения и после снятия нагрузки. Если после снятия нагрузки в некоторой области не наблюдается частотных сдвигов, тогда как во время нагружения они наблюдались, то для этой области характерен упругий тип деформации во время нагружения.

В эксперименте использовалась комбинированная система NanoScan® (Россия) с конфокальным бриллюэновским микроскопом Nanofinder® (Tokyo Instruments, Inc.). Бриллюэновская система Nanofinder® включала лазер с длиной волны 532 nm (мощность излучения на входе в прозрачный индентор 6 mW), конфокальный модуль Flex2, специальный микроскоп „free space“ с

базой, позволяющей разместить под ним модуль наноиндентора. Точное позиционирование лазерного пятна на образце и картографирование осуществлялись XYZ-пьезосканером объектива микроскопа. Возможность быстрого получения качественных спектров с каждой точки позволяет исследовать процесс изменения механических характеристик при смене параметров нагружения.

В качестве образца был выбран образец прозрачного полистирола с плотностью 1.06 g/cm³, коэффициентом преломления 1.6 и коэффициентом Пуассона 0.34. Образец закреплялся клеем Crystalbond555 на стандартном латунном держателе.

Основные данные для картографирования были получены при нагрузке в 1 N. Область сканирования 12 × 12 точек включала области как внутри, так и вне отпечатка. Время снятия спектров составляло 1 s на точку с шагом 15 μm. При исследовании остаточного отпечатка области 80 × 60 точек время экспозиции составляло 500 ms на точку с шагом 2.5 μm. Спектры Бриллюэна обрабатывались с помощью аппроксимации кривой Лоренца.

3. Результаты и их обсуждение

Производится исследование областей пластической и упругой деформации при нагружении. Картографирование происходит по частотам, находящимся в максимуме стоксового пика. Точные значения получаются посредством Лоренцевой аппроксимации с хорошим соотношением сигнал/шум. Использовался традиционный нелинейный алгоритм наименьших квадратов. Ошибка аппроксимации спектров составила около 3%.

Сканирование правого сегмента индентора с большим шагом, как в области под наконечником, так и за его пределами, во время индентирования происходит для предварительной оценки преобладающих типов деформаций. Из рис. 1, b видно, что под наконечником в измеренных точках происходит сдвиг в область высоких частот около 16.5 GHz, что соответствует пластической деформации сильного сжатия. Черная область соответствует области, которая недоступна для измерений в рамках текущего сегмента индентора (она доступна для измерений через другие сегменты), пунктирный треугольник соответствует области отпечатка. В измеренных точках, находящихся за отпечатком, также происходит сдвиг в область высоких частот в районе 15 GHz, но по данным измерениям невозможно определить, соответствует ли деформационный профиль профилю упругого прогиба, так как вне отпечатка могут также иметь место пластические деформации. Понять это можно при точечном детальном исследовании остаточного отпечатка с малым шагом: если за границей остаточного отпечатка частоты не будут подвержены сдвигам, то данный профиль можно считать профилем упругого прогиба.

На рис. 2, *b* приведено бриллюэновское картографирование по частотам остаточного отпечатка полистирола, включающее все сегменты индентора. В областях под наконечником имеется тенденция к смещению пиков в области низких частот, что свидетельствует о деформации растяжения, тогда как во время индентирования под индентором преобладала сжимающая деформация. Такое изменение связано с размягчением образца после нагружения. По распределению частот видно, что наибольшие деформации растяжения преобладают в центре и на границах, разделяющих сегменты индентора. На границах самого отпечатка преобладают деформации сжатия, где максимум спектров лежит в районе 14.3 GHz. Данному материалу присуще равномерное распределение деформации. Градиентных полей за пределами отпечатка за его границами не возникает, из чего можно сделать вывод,

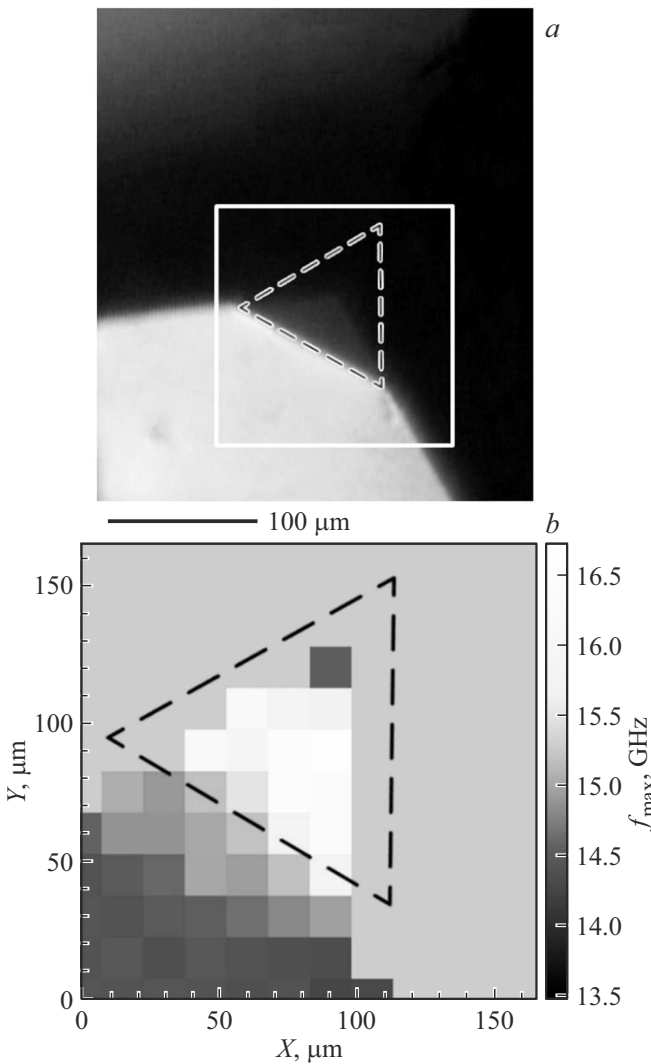


Рис. 1. *a)* Микроскопическое изображение правого сегмента индентора под нагрузкой в 1 N. *b)* Точечное картографирование правого сегмента выделенной области по сдвигам пиковых значений бриллюэновских спектров. f_{\max} — частота, на которой наблюдается максимум интенсивности стоксового пика.

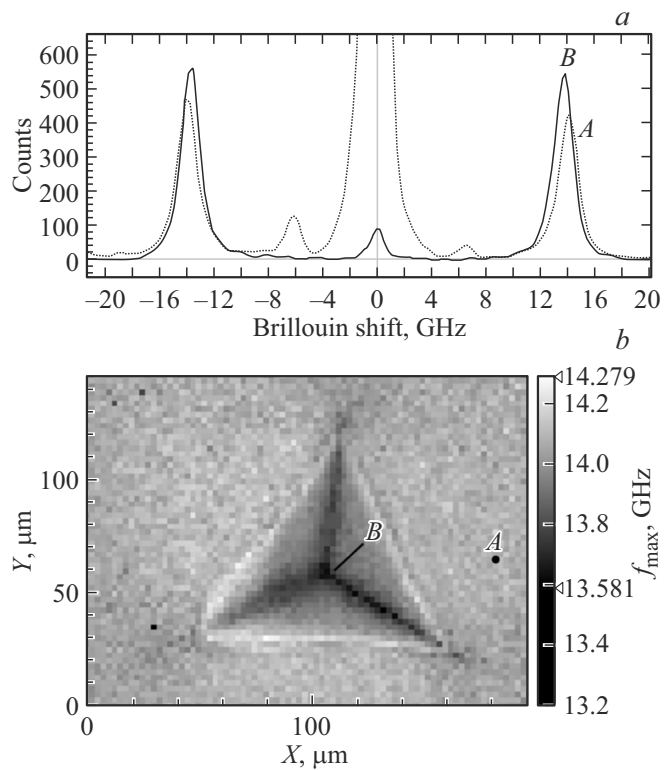


Рис. 2. *a)* Бриллюэновские спектры недеформированной области А и области деформации растяжения В — низкочастотной области остаточного отпечатка в центре. *b)* Точечное картографирование остаточного отпечатка по сдвигам пиковых значений бриллюэновских спектров.

что пластической деформации подвергаются лишь области приложения нагрузки, и во время индентирования за пределами отпечатка возникает профиль упругого прогиба.

4. Заключение

Частотное картографирование показало эффективность метода спектроскопии Манделъштама–Бриллюэна в совокупности с инструментальным индентированием и измерениями *in situ*. Получение качественных спектров при малом времени экспозиции на каждую точку дает возможность детально изучать характер деформаций в образце.

Полистирольные материалы имеют тенденцию к возникновению растягивающих деформаций под наконечником после приложения нагрузки, что свидетельствует об размягчении данных образцов после нагружения. При этом остаточных пластических деформаций вне отпечатка не было обнаружено; следовательно, профиль деформаций, возникающий за отпечатком во время приложения нагрузки, соответствует профилю упругого прогиба.

Подобные методики исследования открываются благодаря расширенным возможностям при использовании

прозрачного алмазного индентора-объектива в инструментальном индентировании, совмещенным с бриллиантовой спектроскопией.

Исследование выполнено на комбинированной системе NanoScan (Россия) / Nanofinder (Tokyo Instruments Inc., Япония).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Useinov, V. Reshetov, A. Gusev, E. Gladkih. *J. Appl. Phys.* **132**, 12, 121101 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0099166>
- [2] I.I. Maslenikov, V.N. Reshetov, A.S. Useinov, M.A. Doronin. *Instrum. Exp. Tech.* **61**, 5, 719 (2018). <https://doi.org/10.1134/S002044121804022X>
- [3] I.I. Maslenikov, V.N. Reshetov, A.S. Useinov. *Mater. Trans.* **60**, 8, 1433 (2019). <https://doi.org/10.2320/matertrans.MD201902>
- [4] I.I. Maslenikov, A.S. Useinov. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **699**, 1, 012027 (2019). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/699/1/012027>
- [5] P. Manimunda, S.A.S. Asif, M.K. Mishra. *Chemical Commun.* **55**, 62, 9200 (2019). <https://doi.org/10.1039/C9CC04538D>
- [6] R.J. Angel, M. Murri, B. Mihailova, M. Alvaro. *Z. f. Krist. Cryst. Mater.* **234**, 2, 129 (2018). <https://doi.org/10.1515/zkri-2018-2112>
- [7] D. Rouxel, C. Thevenot, V.S. Nguyen, B. Vincent. In: *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites* / Eds S. Thomas, D. Rouxel, D. Ponnamma. Ch. 2, pp. 362–392 (2016). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-40183-8.00012-4>
- [8] А.В. Русакова, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, В.Д. Нацик. *Фізика низьких температур* **45**, 12, 1538 (2019). [H.V. Rusakova, L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, V.D. Natsik. *Low Temperature Phys.* **45**, 12, 1301 (2019). <https://doi.org/10.1063/10.0000213>]
- [9] S. Liu, S. Tie, J. Chen, G. Li, J. Yang, S. Lan. *Nanophotonics* **11**, 21, 4715 (2022). <https://doi.org/10.1515/nanoph-2022-0380>
- [10] J.-S. Chen, A. Dasgupta, D.J. Morrow, R. Emmanuele, T.J. Marks, M.S. Hersam, X. Ma. *ACS Nano* **16**, 10, 16776 (2022). <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c06419>
- [11] H. Tran, S. Clement, R. Violla, D. Vandembroucq, B. Ruffle. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 23, 231901 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4725488>

Редактор Е.В. Толстякова