

Лабораторная работа
Практикум по сканирующей зондовой микроскопии

Сканирующая зондовая микроскопия блок–сополимеров

*Химический и физический факультеты
МГУ им. М.В. Ломоносова
ООО НПП «Центр перспективных технологий»*

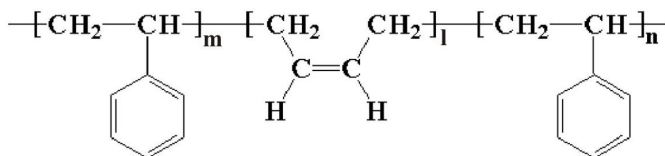
*Москва
2008 г.*

1. Введение

В настоящее время в мире колоссальный интерес вызывают нанотехнологии. По мнению экспертов, нанотехнологии, наряду с информационными технологиями и биотехнологиями, станут фундаментом научно-технической революции в XXI веке. Нанотехнологии дают возможность создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 10 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба.

Интерес к изучению микрогетерогенных систем быстро растет, именно благодаря их потенциальному применению в нанотехнологии. Типичными представителями микрогетерогенных систем являются блок-сополимеры, которые самоорганизуются в микрофазы нанометрического размера. В таких системах химически несовместимые блоки, как правило, сегрегируют в отдельные домены, формируя микрофазу [1].

В данной лабораторной работе вам предлагается ознакомиться с теми свойствами блок-сополимеров, которые связаны с их микрофазовым разделением, на примере трехблочного блок-сополимера стирол–бутадиен–стирола (СБС):



С помощью метода сканирующей зондовой микроскопии предлагается производить контроль за структурно-механическим поведением блок-сополимеров различного состава.

2. Структурно-механическое поведение блок-сополимеров

Блок-сополимеры представляют собой один из частных случаев гетерофазных полимерных систем. Размер и форма микрофаз в блок-сополимерах в основном задаются условиями синтеза полимера и методом получения [см. учебник Макрогалерея <http://www.pslc.ws/russian/index.htm>].

Наиболее важными параметрами, определяющими тип морфологии блок-сополимера, являются параметры растворимости компонентов, их объемное соотношение, число блоков, а также характер их соединения в макромолекуле (линейный или звездообразный). Варьируя условия полимеризации (температуру, тип и концентрацию инициатора), можно контролировать такие молекулярные характеристики блок-сополимера как молекулярная масса, полидисперсность, молекулярная архитектура и т.п. Хорошо изучено влияние таких параметров, как молекулярный вес, состав и расположение блоков, на микрофазовое разделение в блок-сополимерах.

Существенную роль в морфологии доменов играет и способ получения пленок блок-сополимера. Не маловажно то, как именно были приготовлены образцы: из раствора или из расплава. Если структура формируется из раствора, то заметную роль играет выбор растворителя. Морфология блок-сополимеров с одинаковым химическим строением может значительно отличаться при формировании пленок под действием различных растворителей (общего или селективного для одного из блоков). Более того, используя специальные растворители можно получить одинаковую морфологию из блок-сополимеров различного химического строения. Отжиг

образцов вносит дальнейшие изменения в степень фазового разделения и морфологический порядок [2]. Развитые в настоящее время термодинамические и статистические теории микрофазового разделения пытаются учесть указанные факторы. В то же время экспериментальные данные не всегда можно объяснить в рамках даже трехфазной модели микрофазового разделения.

Наиболее важным параметром, определяющим принадлежность пленки к тому или иному морфологическому типу, является объемное содержание фаз. На Рис. 1 показана простейшая схема микрофазового разделения – схема Майера. (Первая попытка теоретического описания микрофазового разделения была сделана Майером в 1968 г. [Meier D.J. J. Polymer Sci.: Part C, **1968**, 26, 81.]) Образование сфер компонента А в непрерывной матрице В возможно при содержании А не более 25%. В области промежуточных составов (от 40% до 60%) в зависимости от типа растворителя, скорости его испарения и т.п. могут получаться цилиндры, стержни одного компонента в матрице другого, или, что наблюдается чаще всего, две непрерывные фазы. При содержании компонента А около 60% наблюдается инверсия фаз, и матрицей становится фаза А, а фаза В составляет дискретную фазу.

Какие из пяти основных структур: сферы А в матрице В, цилиндры А в В, чередующиеся ламели, цилиндры В в А, или сферы В в А, будут в данной пленке наиболее стабильны, почти целиком зависит от состава сополимера (типы блоков А и В и их соотношение в полимере) и только незначительно от его молекулярной массы и молекулярно-массового распределения (ММР). Однако, для блок-сополимеров с широким ММР (много больше 1) и для смесей монодисперсных блок-сополимеров, морфология может быть более сложной. Размер образовавшихся структур микрофазового разделения зависит от степени полимеризации (молекулярной массы) и от совместимости блоков А и В.

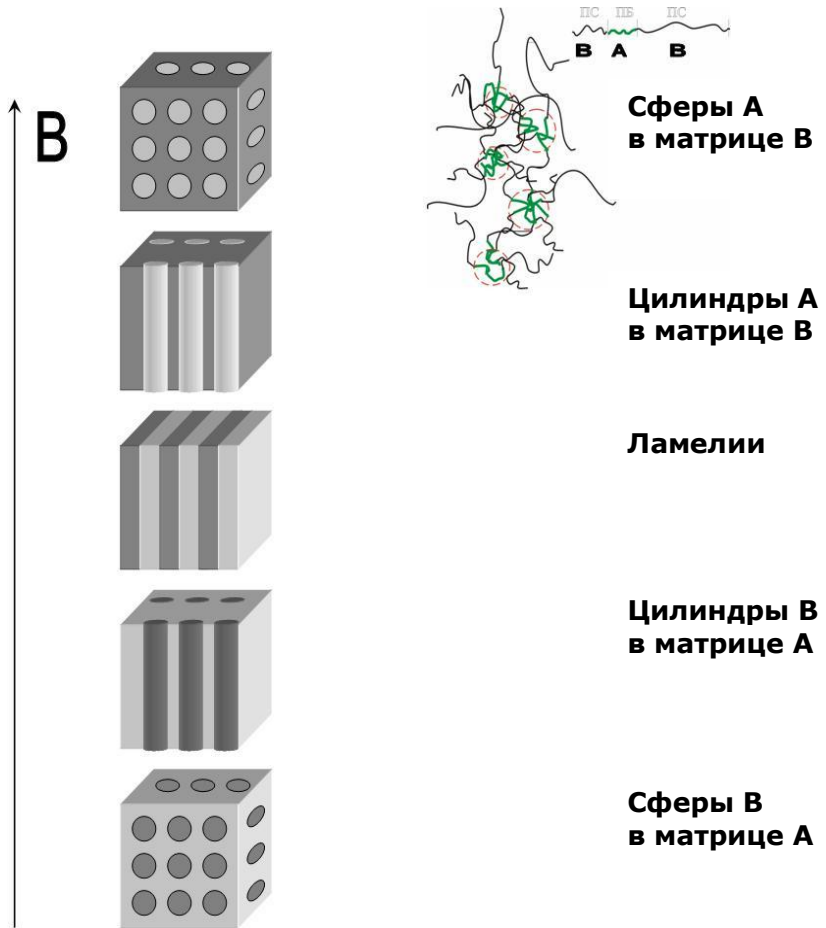


Рис. 1. Схема изменения основных морфологических типов блок-сополимера по мере увеличения массовой доли компонента В.

2.1. Термодинамические основы микрофазового расслоения в блок-сополимерах

Рассмотрим подробнее теорию микрофазового расслоения. Определим из термодинамических соображений условия, при которых возможно микрофазовое разделение в блок-сополимерах.

Прежде чем переходить к блок-сополимерам, рассмотрим смесь двух гомополимеров. Термодинамическое поведение таких систем можно описать с помощью теории Флори-Хаггинса. В этом случае свободная энергия системы будет описываться выражением:

$$\frac{\Delta F}{kT} = \frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \chi \cdot \Phi_A \Phi_B,$$

где Φ_A, Φ_B – объемные доли гомополимеров и $\Phi_A + \Phi_B = 1$, N_A, N_B – их степени полимеризации, χ – параметр Флори-Хаггинса, учитывающий энергию взаимодействия звеньев молекул разной структуры. В случае взаимодействия одинаковых звеньев параметр χ равен нулю. Если химически разные звенья притягиваются сильнее химически идентичных, то $\chi < 0$, в противном случае $\chi > 0$. Следует отметить, что отрицательный параметр Флори-Хаггинса встречается крайне редко.

Из приведенного соотношения для свободной энергии можно найти критические значения объемных долей и параметра Флори-Хаггинса, при которых смесь двух гомополимеров будет неустойчивой, и будет происходить макроскопическое расслоение на две фазы:

$$\Phi_C = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}}, \quad \chi_C = \frac{(\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B})^2}{2N_A N_B},$$

здесь $\Phi_A = \Phi$, $\Phi_B = 1 - \Phi$. Однородная смесь двух гомополимеров возможна лишь при $0 < \chi < \chi_C$. Не трудно видеть, что в случае, когда степень полимеризации обоих гомополимеров очень велика $N_A = N_B \rightarrow \infty$, χ_C мало и совместимость является

очень редкой возможностью в такой системе. В несимметричной ситуации при $N_B \ll N_A$, величина χ_c становится существенно больше, и совместимость встречается чаще.

В случае блок-сополимеров, когда достаточно длинные химически различные блоки ковалентно связаны друг с другом и образуют одну длинную молекулу, возникает похожая ситуация. Однако в этом случае макрофазовое расслоение оказывается невозможным. Поэтому происходит микрофазовое расслоение, форма и размеры элементов получаемой равновесной структуры определяются, прежде всего, составом и длиной блоков. Таким образом, микрофазовое расслоение в блок-сополимерах приводит к наноструктурированию блок-сополимера.

Основные теоретические принципы расслоения в расплавах диблок-сополимеров были разработаны к началу 90-х годов 20-ого века. Результаты этих теорий могут быть представлены в виде фазовой диаграммы. Она приведена на Рис. 2, на нем области существования равновесных микродоменных структур показаны в координатах – $\Phi(\chi N)$ состав полимера в зависимости от степени несовместимости блоков.

В зависимости от интенсивности взаимодействия разнотипных блоков, различают режимы слабой, сильной, и сверхсильной сегрегации, а также промежуточную область. В режиме слабой сегрегации ($\chi N \geq 10$) критические составы фаз сильно зависят от параметра Флори-Хаггинса, и стремление молекул к микрофазовому расслоению невелико. В этом случае цепи, составляющие домены, практически не вытягиваются и, таким образом, сохраняют конформацию идеального статистического гауссова клубка. При этом размер клубка и размер доменов $D \sim N^{1/2}$. Слабая сегрегация была подробно изучена в конце 70-х годов 20-ого века Л. Лейбнером [L. Leibler, Theory of Microphase Separation in Block Copolymers, *Macromolecules* 1980, 13, 1602.] и И.Я. Ерухимовичем [Ерухимович И.Я. *Высокомолекулярные соединения* ., 1982, **24A**, 9, 1950-1957].

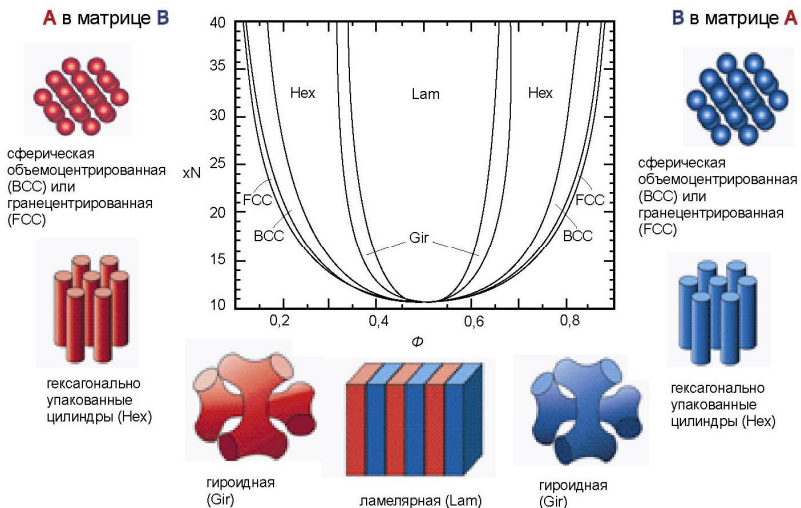


Рис. 2. Фазовая диаграмма.

Случай $\chi N \gg 10$ (длинные цепи) – это сильная сегрегация. Домены увеличиваются в размерах, а цепи, составляющие эти микроструктуры, вытягиваются. Теоретические оценки для случая сильной сегрегации были даны чуть раньше, в середине 70-х годов Е. Гельфандом и Ц. Вассерманом [E. Helfand and Z. Wasserman, *Block Copolymer Theory*. 4. Narrow Interphase Approximation, *Macromolecules* 1976, 9, 879.], их результаты были получены при помощи самосогласованной теории среднего поля. Размер доменов при $N \rightarrow \infty$ составляет $D \sim \alpha N^{9/14} \chi^{1/7}$. А.Н. Семеновым [А.Н. Семенов, «К теории микрофазного расслоения в расплавах блок-сополимеров» ЖЭТФ 1985, 88,] была получена похожая зависимость для размера доменов в случае $\chi N \rightarrow \infty$: $D \sim \alpha N^{2/3} \chi^{1/6}$.

Режим сверхсильной сегрегации был теоретически предсказан А.Р. Хохловым и М. Доем в 90-х годах [I.A. Nyrkova, A.R. Khokhlov, M. Doi **Microdomains in Block-Copolymers and Multiplets in Ionomers: Parallels in Behavior** *Macromolecules*, 1993, vol.26, p.3601.]. Этот режим возникает, если несовместимость блоков очень велика, а сополимер асиммет-

ричен ($N_A \ll N_B$). В этом случае стремление системы к уменьшению поверхностного натяжения заставляет блок А полностью распрямляться, и размер доменов становится линейно пропорционален длине этих блоков $D \sim N_A$.

Промежуточным случаем ($100 > \chi N > 10$) в конце 90-х годов занимался М.В. Матсен [Matsen M.W., Bates F.S. Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories, *Macromolecules* 1996 V. 29, 4, P. 1091]. Он получил фазовую диаграмму, из расчетов, которые с теоретической точки зрения представляют наибольшую сложность, а единых, простых оценок для определения размеров микроструктур в этом случае пока не существует.

Подробный обзор теоретических исследований на эту тему можно найти в [3].

Добавление одного или двух соответствующих гомополимеров к блок-сополимеру предоставляет возможность для создания морфологий других форм и размеров. В случае, когда молекулярный вес гомополимера не превышает молекулярного веса соответствующего блочного сегмента, добавленный гомополимера может растворяться в соответствующих доменах блок-сополимера. Это приводит к увеличению размеров доменов блок-сополимера. Когда же добавленный гомополимер имеет молекулярный вес, значительно превышающий молекулярный вес соответствующего блочного компонента, растворение гомополимера не наблюдается. Происходит образование двухфазной системы, например (А, АВ).

2.А. Получение блок-сополимеров контролируемой структуры

Точный контроль размеров микроструктур блок-сополимеров возможен только когда сам блок-сополимер имеют точно определенные параметры такие как: длины блоков, соотношение и последовательность блоков, узкое ММР.

Синтез полимеров с узким ММР стал возможен лишь благодаря созданию и совершенствованию методов так называемой «живой» полимеризации (на «живых цепях»). Живая полимеризация отличается очень быстрым (по сравнению с ростом цепи) инициированием, которое завершается в самом начале процесса. В результате все макрорадикалы начинают расти одновременно. При этом обрыв цепи контролируется экспериментатором и происходит также одновременно для всех цепей. В итоге макромолекулы растут одно и то же время в одинаковых условиях и все являются практически монодисперсны. После того, как исчерпан мономер радикалы сохраняют свою активность, и при добавлении того же или другого мономера рост цепей продолжится, таким образом легко можно получить блок-сополимеры с узким ММР.

Существуют следующие типы живой полимеризации: анионная, катионная, метатезисная полимеризация циклов и свободно-радикальная полимеризация. Рассмотрим более подробно каждый тип полимеризации.

Анионная полимеризация. Была изобретена в 1936 г Карлом Циглером (лауреат Нобелевской премии по химии 1963 г «за открытия в области химии и технологии полимеров»). Это первый и наиболее изученный метод живой полимеризации. Типичный инициатор – *n*-бутиллитий (C_4H_9Li). Данным методом получают в промышленном масштабе бутадиен-стирольные три блок-сополимеры. Также данным методом можно получить следующие полимеры: полиизопрен, полиметилметакрилат, полиэтиленоксид, полипропиленоксид, полидиметилсилоксан, и их сополимеры.

Катионная полимеризация. Инициаторами в данном случае служат электрофильные агенты (кислоты HCl , H_2SO_4 , $HClO_4$ и др.), которые используются совместно с активаторами (вода, органические галлоидсодержащие соединения). Сначала создается комплекс инициатор-активатор, который протонирует мономер, что приводит к образованию и росту положительно заряженных активных макромолекул. Данным

методом можно получать полимеры на основе виниловых эфиров общего строения.

Ионная полимеризация (анионная и катионная) весьма дорогостояща, так как требует предельной чистоты мономеров и растворителя, а также удаления следов влаги, поскольку цепи могут быть оборваны в результате передачи на примесь. Этого недостатка в значительной мере лишена свободно-радикальная живая полимеризация.

Свободно-радикальная живая полимеризация – это совокупность методов живой полимеризации, в которых рост цепи осуществляется по механизму цепной радикальной полимеризации. Выделяют три типа свободно-радикальной живой полимеризации: с обратимым ингибированием (atom transfer radical polymerization, ATRP), полимеризацию с участием стабильных радикалов (stable free radical mediated polymerization, SFRP), полимеризацию с обратимой рекомбинацией радикалов (reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT). В свободно-радикальной полимеризации активными центрами являются свободные радикалы, а скорость обрыва цепи пропорциональна квадрату концентрации свободных радикалов. Основной задачей экспериментатора является предельно снизить концентрацию свободных радикалов в системе. Этому удастся достичь с помощью специальных инициаторов, катализаторов и агентов передачи цепи или иначе - «инфертеров» (от англ. **i**nitiation, **t**ransfer, **t**ermination). Появление свободно-радикальной полимеризации на живых цепях позволило расширить количество мономеров для синтеза полимеров контролируемой структуры.

Полимеризация с обратимым ингибированием (ATRP) была разработана К. Матишевским в 1995 г. [“Controlled/“Living” Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition Metal Complexes”, J. S. Wang, K. Matyjaszewski, J. Am. Chem. Soc., 117, 5614 (1995)] Этот метод относительно дешев, позволяет использовать множество мономеров, слабо чувствителен к примесям, легко реализуется в промышленном масштабе. Особенность

метода в том, что в ходе роста цепи активные макрорадикалы время от времени переходят в «спячку» (обратимо деактивированы). После «пробуждения» (реактивации) возможен их дальнейший рост. Данным методом получают полиакрилаты и полиметакрилаты. Основным недостатком метода состоит в сложности использования и удаления катализатора.

Полимеризация с участием стабильных свободных радикалов (SFRP). В данном методе основная масса радикалов также находится в деактивированном состоянии с той лишь разницей, что ингибитор – стабильный свободный радикал – «перепрыгивает» с одного активного радикала на другой. В качестве стабильных радикалов выступают нитроксильные и трифенилметильные радикалы. Данным методом получают блок-сополимеры на основе стиролов, акрилатов, метакрилатов, производных акрилонитрила и диенов.

Полимеризация с обратимой рекомбинацией макро-радикалов (RAFT) была открыта Е. Риццардо (Rizzardo) в 1998 г. [Le TPT, Moad G, Rizzardo E, Thang SH. 1998. *Polymerization with living characteristics with controlled dispersity, polymers prepared thereby, and chain-transfer agents used in the same.* PCT Int. Appl. WO 9801478. 88 pp.] В этом случае активные радикалы переходят в спячку при участии серасодержащих ингибиторов, которые обратимо связывают одновременно два радикала.

Сейчас свободно-радикальная полимеризация на живых цепях – это лавинообразно развивающийся метод живой полимеризации, которым получают полимеры с контролируемой структурой.

2.2. Механические свойства блок-сополимеров

Механическое поведение блок-сополимеров в значительной степени определяется температурой стеклования каждого блока. Этот температурный переход для полибутадиенового блока непосредственно связан с соотношением структур 1,4 и 1,2 в блоке. Для полибутадиена, содержащего 90% 1,4 изомера

температура стеклования равна приблизительно -100°C , а для образца, содержащего 90% 1,2 изомера близка к 0°C . В свою очередь полистирол молекулярного веса 15000–20000 и выше имеет значительно более высокую температуру стеклования, около 100°C . На Рис. 3 представлены динамометрические кривые для СБС блок-сополимеров двух составов (1 для СБС-85 и 2 для СБС-30, цифрами обозначено содержание ПС блока).

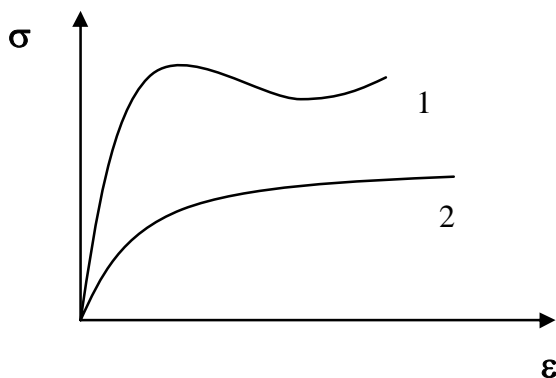
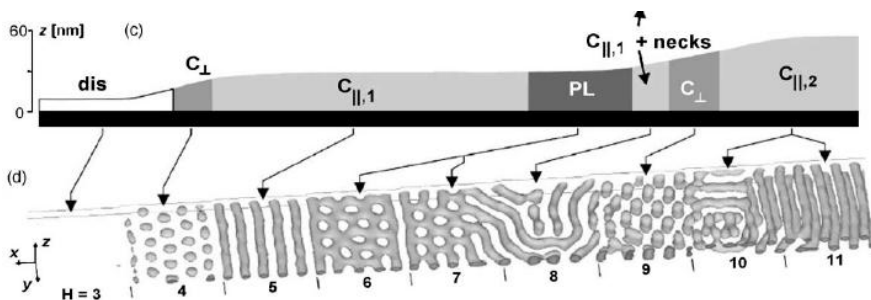


Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации блок-сополимера

На основе СБС блок-сополимеров с низким процентным содержанием стирола (30 %) получают резины с высоким пределом прочности (из них делают покрышки для автомобилей, подошвы для обуви). СБС, где содержание ПС более 80 %, представляют модельную систему ударопрочного ПС (УППС), где в качестве эластичного наполнителя присутствуют ПБ-блоки в узлах сетки (пластиковые бамперы и т.п.).

3. Особенности изучения блок-сополимеров микроскопическими методами

Для изучения морфологии блок-сополимеров необходимо сочетание современных микроскопических методов таких, как атомно-силовая микроскопия (АСМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), а также данных малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Были предприняты попытки сравнения объемной морфологии многофазовых полимерных материалов методами АСМ и ПЭМ [4]. Методика атомно-силовой микроскопии не требует дополнительного контрасти-



рования одного из блоков, однако АСМ-исследования в основном проводятся на тонких пленках, полученных методом центрифугирования из раствора или прямой адсорбцией на поверхность подложки, а известно, что морфология тонких пленок (толщина которых равна нескольким междоменным расстояниям блок-сополимеров) может существенно отличаться от объемной морфологии [5]. Причина различия заключена во влиянии выбранной подложки, межфазной и воздушной границ и т.п.

Рис. 4. Морфология полимерной пленки в зависимости от ее толщины [6]

Предлагаемый авторами [7] теоретический подход описывает некоторые интересные закономерности для микрофазового разделения блок-сополимеров, характерные при формировании тонких пленок на поверхности подложки.

Большинство работ концентрируются на ди- и триблочных блок-сополимерах с ламеллярной структурой [8]. Несмотря на постоянно растущее количество публикаций в области тонких пленок блок-сополимеров тщательной глущо-

кой дискуссии наблюдаемых эффектов в свете классической науки о поверхностных явлениях все еще недостаточно.

Если в ПЭМ изучают блочные образцы толщиной до 100 мкм, и получаемая картина представляет собой микрофазовое разделение блок-сополимера в объеме, то в АСМ можно изучать только поверхность материала, и возможность наблюдения микрофазового разделения в блок-сополимерах представляется весьма интересным явлением. Известно, что контакт полибутадиена с воздухом энергетически более выгоден, чем контакт полистирола с воздухом. В связи с этим были предложены два разных объяснения формирования контраста на образцах блок-сополимеров в АСМ. Рассмотрим эти модели более подробно:

1. Контраст вызван различным рельефом (Рис. 5. слева)
2. Контраст вызван различной деформацией блоков (Рис. 5. справа)

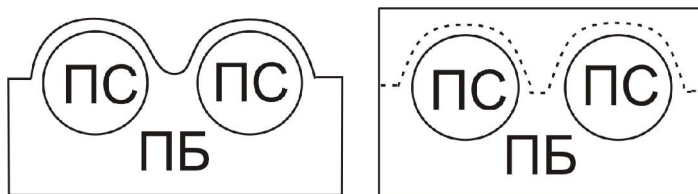


Рис. 5. Иллюстрация различных объяснений того, как формируется АСМ-изображение микрофазового расслоения в блок-сополимерах. Пунктиром показана траектория зонда.

Авторами [8] экспериментально было показано, что вторая модель формирования изображения в атомно-силовом микроскопе максимально приближена к истине. Для этого было произведено исследование толщины тонкой пленки блок-сополимера под воздействием различной силы (параметра Setpoint в резонансном режиме, подробнее см. ниже), и оказалось, что чем больше сила воздействия зонда на поверхность, тем меньше измеряемая толщина пленки.

Было показано [9], что рельеф блок-сополимеров, наблюдаемый в АСМ, появляется в результате деформации более мягкой фазы сополимера, тогда как изначально поверхность

блок-сополимера гладкая. Такая модель отображения блок-сополимеров в атомно-силовой микроскопии появилась совсем недавно [10].

В большинстве работ исследование блок-сополимеров методом АСМ проводили в резонансном режиме сканирования («тэппинг» мода, полуконтактный режим) [11], это связано с меньшим силовым воздействием сканирующего зонда на образец. Однако если содержание твердой фазы достаточно большое ($>45\%$), то сканирование в контактном режиме можно проводить без разрушения образца достаточно продолжительное время (30 минут) [12].

4. Принцип работы АСМ

Острая игла (зонд) расположена на упругой балке известной жесткости, называемой кантилевером (Рис. 6.). При приближении зонда к образцу возникают силы взаимодействия между иглой и поверхностью образца. Это взаимодействие, как правило, состоит из сил упругого отталкивания, ван-дер-ваальсова притяжения, капиллярных сил и сил трения. Режим работы АСМ, при котором сканирующая игла и образец находятся в контакте, называется контактном режимом работы АСМ. Он может быть реализован двумя разными способами. В первом случае, при перемещении зонда по поверхности исследуемого объекта, регистрируется изгиб кантилевера, который преобразуется в данные о высоте рельефа (режим постоянной высоты). Во втором случае, сканирование производится таким образом, чтобы изгиб кантилевера был постоянен (режим постоянной силы), а система обратной связи поднимала и опускала иглу над поверхностью, поддерживая величину силы и записывая информацию о высоте объекта. Изгиб кантилевера регистрирует оптическая система, состоящая из лазера и

четырёхсекционного фотодиода (A, B, C, D). Как правило, исследуемый образец крепится с помощью магнитного держателя к пьезосканеру, который обеспечивает перемещение образца в трех направлениях. Таким образом, зонд при сканировании остается неподвижным, а образец движется. Однако, существуют микроскопы, в которых, наоборот, движется зонд.

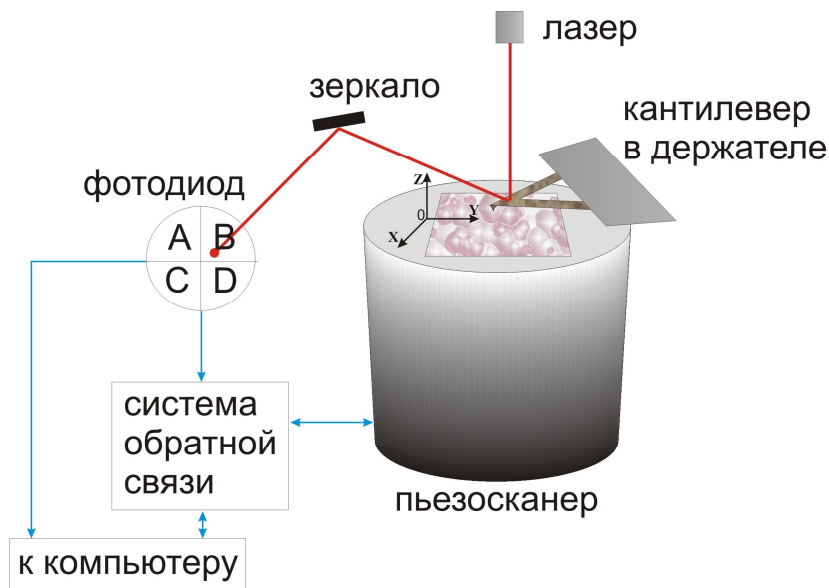


Рис. 6. Принципиальная схема АСМ.

4.1. Режим прерывистого контакта АСМ

В режиме прерывистого контакта кантилевер совершает колебательные движения в плоскости, перпендикулярной поверхности образца, с собственной резонансной частотой. При приближении к поверхности образца резонансная кривая смещается, изменяются параметры колебаний (амплитуда и фаза). Чем ближе кантилевер к поверхности, тем больше градиент силы взаимодействия зонд/образец, и, следовательно, тем дальше сдвигается резонансная частота и сильнее уменьшается амплитуда колебаний. Система обратной связи отводит

кантилевер от образца, поддерживая амплитуду колебаний постоянной. Таким образом, в “тэппинг” моде при сканировании кантилевер вибрирует над образцом на заранее выбранной частоте (собственной резонансной частоте или несколько меньшей), с постоянной заранее выбранной амплитудой, описывая при этом контуры исследуемой поверхности. Чем больше выбранная амплитуда свободных колебаний, тем больше сила воздействия на поверхность со стороны кантилевера. Отношение амплитуды колебаний кантилевера A во время сканирования к амплитуде свободных колебаний A_0 обычно выбирают в интервале 0,70 – 0,95 (Engage Setpoint). Чем меньше это соотношение, тем ближе к поверхности среднее положение кантилевера, и тем больше силовое воздействие на образец со стороны зонда. В данной лабораторной работе предложено попробовать два варианта силового воздействия зонда на образец в резонансном режиме: в упражнении 5(а) $A/A_0 = 0,9$, в процессе сканирования амплитуда колебаний не изменяется, а варьируется только начальная амплитуда свободных колебаний; в упражнении 5(б) $A_0 = \text{const}$, A/A_0 варьируется в пределах от 0,6 до 0,9, что дает возможность получать информацию о состоянии поверхности образца.

В резонансном режиме сканирования время контакта зонда и образца мало, по сравнению с контактным режимом сканирования, тем самым силовое воздействие на образец со стороны зонда минимизировано. Помимо этого в режиме прерывистого контакта минимизирована тангенциальная составляющая силы взаимодействия между зондом и образцом (сила трения), а воздействие сводится к легкому вдавлению объекта в подложку. Именно поэтому резонансный режим используется для изучения “мягких материалов” (материалов с пониженной поверхностной жесткостью: полимеров, биологических объектов и т. д.), адсорбированных на твердой подложке. Это могут быть полимерные или ленгмюровские пленки. В контактном режиме такие объекты могут увлекаться сканирующим острием, в результате чего получить их

изображение не удастся, а в пленках могут образовываться дырки.

4.2. Различные виды данных, получаемых в контактном режиме АСМ

Информацию о поверхности образца можно регистрировать в трех видах: высота (**Height**), отклонение (**Deflection**), трение (**Friction**). Изображение типа **Height** содержит данные о высоте образца в каждой точке (регистрируется перемещение пьезосканера по оси Z). В этом режиме записи содержится информация о рельефе поверхности. В режиме **Deflection** в каждой точке отображается ошибка, регистрируемая в системе обратной связи (сигнал с фотодиода вида A+B-C-D). В этом режиме хорошо видны микроскопические детали поверхности. В режиме **Friction** записывается тангенциальная составляющая деформации кантилевера (сигнал с фотодиода вида A+C-B-D). В нем можно видеть, где разделяются области с различным коэффициентом трения (например, состоящие из различных материалов), но имеющие одинаковый рельеф.

Сигналы от пьезосканера и фотодиода 16-тиразрядным аналого-цифровым преобразователем (АЦП) преобразуются в массив цифровых данных, из которого формируется изображение размером, как правило, 512×512 точек и глубиной 8 бит на цвет. Поверхность образца представляется топографической картой, на которой, чаще всего, более светлые участки соответствуют большим значениям высоты и отклонения.

Дальнейшая работа с экспериментальными данными должна проводиться в специальной программе для обработки АСМ-изображений.

4.3 Артефакты, вызванные конечными размерами зонда

Сканирующая игла АСМ имеет конечный радиус кривизны, из-за этого реальные размеры слишком узких или слишком высоких объектов искажаются. Механизм возникновения подобных артефактов изображен на Рис. 7, на нем представлена бактерия, края которой повторяют форму иглы. По таким изображениям можно оценить форму и размеры зонда.

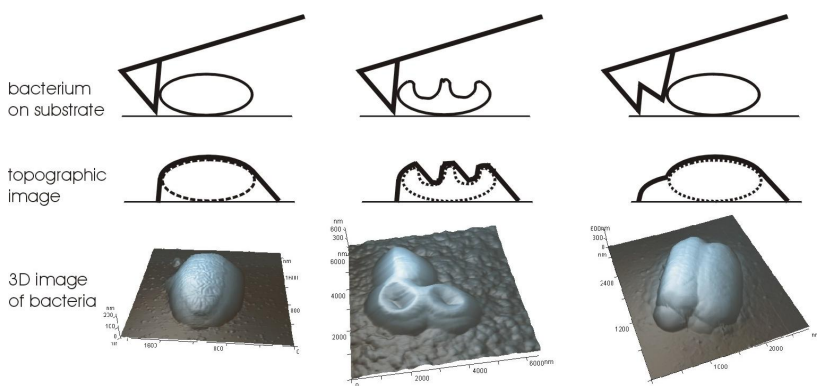


Рис. 7. Механизмы возникновения уширения и искажения профиля при сканировании. Сплошная линия — профиль поверхности, регистрируемый АСМ; пунктирная — реальный профиль бактерии.

Кроме того, в процессе взаимодействия зонда с образцом происходит деформация исследуемого объекта, и как следствие возникает занижение высоты.

4.4. Изучение локальных вязкоупругих свойств образца

Отключив режим сканирования, с помощью зондового микроскопа можно записать кривую взаимодействия между зондом и образцом (силовую кривую) в выбранной точке поверхности, регистрируя отклонение кантилевера в зависимости от расстояния между зондом и образцом. Таким образом, у экс-

периментатора появляется возможность измерить силу взаимодействия между зондом и образцом и изучать локальные физико-механические свойства поверхности. Это бывает необходимо для того, чтобы узнать при какой величине силы происходит разрушающее воздействие зонда на образец или наоборот, показать, что при данных силах разрушающего воздействия не происходит. По изменению наклона кривой можно судить о жесткости объекта, а, зная жесткость кантилевера, можно определить силу их взаимодействия.

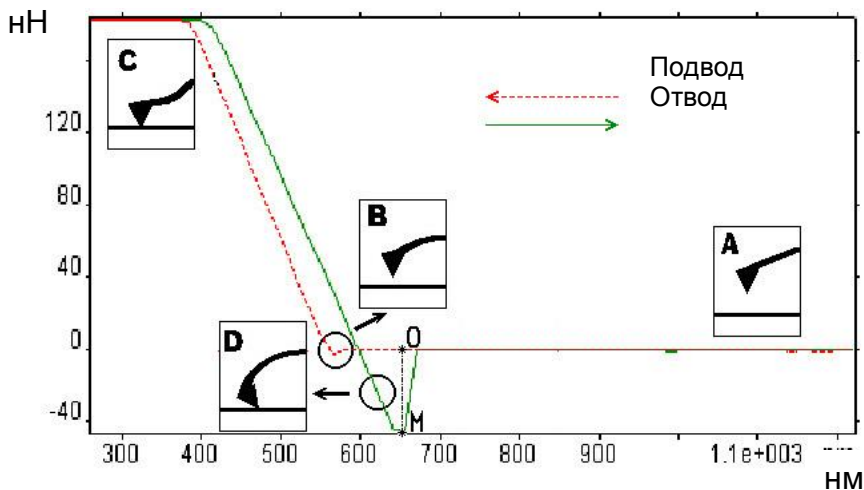


Рис. 8. Силовая кривая. Красная линия – подвод, зеленая – отвод от поверхности образца.

Силовые кривые, снимаемые с помощью АСМ, представляют собой зависимость отклонения d кантилевера от перемещения по вертикали пьезосканера z . Рассмотрим более подробно различные части силовой кривой (Рис. 8) При большом расстоянии между зондом и образцом сила взаимодействия равна нулю, – отклонений нет (А). При приближении к поверхности кантилевер, как правило, отклоняется вниз (к образцу) за счет сил притяжения (В), это происходит до тех пор, пока зонд не придет в контакт с образцом. То есть до того момента, когда величина силы притяжения станет больше суммы сил отталкивания и упругого сопротивления кантилевера (С). Часть

кривой, описывающая приближение зонда к образцу может быть использована для определения различных поверхностных сил, включая ван-дер-ваальсовы силы, электростатические и стерические силы. При увеличении силы в контактом режиме форму силовой кривой можно аппроксимировать прямой, из которой можно получить информацию о вязкоупругих свойствах исследуемого образца. Последняя часть силовой кривой соответствует отводу зонда от исследуемой поверхности. На этом участке часто наблюдается гистерезис, связанный с действием сил адгезии (D). Силы адгезии между зондом и образцом вынуждают их оставаться в контакте, что заставляет изгибаться кантилевер. Когда сила упругости становится больше сил адгезии, зонд отрывается от поверхности и возвращается в исходное положение (A). Этой частью силовой кривой (D) можно воспользоваться для оценки поверхностной энергии твердых тел и для измерения силы связывания или ассоциации с отдельными макромолекулами

Однако надо иметь в виду, что измерения с помощью силовых кривых имеют некоторые ограничения. Прежде всего, АСМ не проводит непосредственных измерений расстояния между образцом и зондом, таким образом, определение нулевого расстояния оказывается трудным и приближительным. Кроме того, для «мягких образцов» (образцов с пониженной механической жесткостью) трудно разделить влияние поверхностных сил и возникающую деформацию образца. Например, при изучении упругих свойств тонких пленок на поверхности твердой подложки происходит завышение модуля упругости. Это происходит из-за того, что зонд чувствует подлежащую под ним поверхность подложки.

В реальных экспериментах сначала производят калибровку кантилевера на твердом образце (в этом случае наклон силовой кривой должен быть равен -45°), а затем снимают силовую кривую над исследуемом объектом. Изначально силовая кривая — это график зависимости электрического напряжения на фотодетекторе от вертикального положения сканера. С помощью калибровки кривой в области, где образец и зонд

находятся в контакте, напряжение в вольтах конвертируются в отклонение кантилевера d , измеряемое в нанометрах. Силу взаимодействия F определяют по закону Гука $F=k \cdot d$, где k — жесткость кантилевера.

4.5. Определение модуля Юнга

Рассмотрим область контакта зонда и образца (С) на Рис. 8. Если мы работаем с жестким образцом, отклонение d кантилевера соответствует перемещению по оси z пьезосканера, при этом наклон кривой будет -45° . При работе с мягким образцом положим $d=z-\delta$, где z — отклонение в приближении недеформированного образца. Из этого следует, что силовая кривая, в тех же координатах, будет выглядеть более полого. По закону Гука: $F = k (z - d)$, где k — жесткость кантилевера.

Упругие деформации двух сферических соприкасающихся поверхностей, сдавливаемых внешней силой F , были вычислены Г. Герцем в 1882 году. Позднее подобные вычисления были применены к другим геометрическим объектам. Для сферы и плоскости имеем:

$$F = \frac{4}{3} \frac{E}{(1-\nu^2)} \delta^{3/2} \bar{R}$$

Для конуса и плоскости:

$$F = \frac{\pi}{2} \frac{E}{(1-\nu^2)} \delta^2 \operatorname{tg} \alpha$$

где E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона, α — половина открытого угла конуса, R — радиус иглы.

Таким образом,

$$F = \delta^\gamma,$$

где $\gamma = 1$, или $1,5$, или 2 в случае плоскости, сферы и конуса соответственно.

Для того чтобы определить, какой моделью воспользоваться, нужно построить график зависимости логарифма силы от логарифма отклонения сравнить наклон получившейся прямой с показателем степени γ , и исходя из этих данных, выбрать наиболее подходящую модель. После того, как модель выбрана определяем коэффициент пропорциональности A , и находим модуль Юнга. Данные о параметрах используемых кантилеверов можно найти на сайтах производителей.

5. Экспериментальная часть

Лабораторная работа выполняется на атомно-силовом микроскопе ФемтоСкан с использованием программного обеспечения ФемтоСкан Онлайн. Для успешного выполнения работы необходимо освоить простейшие навыки работы на АСМ и основные методы обработки АСМ-изображений.

В качестве исследуемых объектов для эксперимента используются триблочные сополимеры СБС, полученные анионной полимеризацией по механизму "живых" цепей. $M_w = 1,03 - 1,04$. $\langle M_w \rangle = 100000$. Тонкие пленки получены из 3% раствора в толуоле на поверхности свежего скола слюды. Для образца с ламеллярной структурой была отлита толстая пленка (толщиной 100 мкм) на поверхности целлюлозы также из 3% раствора в толуоле. Испарение растворителя происходило при комнатной температуре, что способствовало четкому микрофазовому разделению.

5.1. Определение средней толщины ленгмюровской пленки фосфолипидов на блюде

Упражнение выполняется на примере файла MICA_LB, содержащего изображение ленгмюровской пленки фосфолипидов на блюде. Пленка имеет островковую структуру. Высота изображения в каждой точке (Z) отображается ее цветом. Попробуйте возможности использования различных палитр. Меню палитр открывается под правой кнопкой при наведении мыши на общую палитру программы. Отменив автоматическое масштабирование по Z (**Авто масштабирование**) подберите наилучший контраст изображения, передвигая границы диапазона с помощью мыши. После предварительной обработки изображения постройте гистограмму распределения числа точек по высоте, пользуясь операцией **Гистограмма** в меню **Операции**. Измерив расстояние между пиками на гистограмме, определите среднюю толщину пленки.

5.2. Работа с изображениями, полученными с помощью электронного микроскопа

Программа ФемтоСкан Онлайн позволяет обрабатывать изображения, полученные не только с помощью сканирующего зондового микроскопа, но и с помощью других микроскопов, например сканирующего электронного. Программа обрабатывает изображения в форматах bmp, jpg, 16-битный grayscale tiff. В работе исследуется электронная микрофотография пленки блок-сополимера СБС. Откройте файл tem.spm. В электронной микроскопии контраст изображения зависит от электронно-оптических свойств образца. В случае СБС блок-сополимеров для достижения наибольшего контраста изображения, ПБ домены были контрастированы в парах тетраокиси осмия, поэтому они имеют большую оптическую плотность и в просвечивающем электронном микроскопе выглядят более

темными. На изображении СБС хорошо видны границы раздела фаз.

В упражнении требуется приближенно определить процентное содержание каждого блока. Для этого нужно определить доли площадей, приходящиеся на каждую фазу. Постройте гистограмму распределения числа точек на изображении, имеющих данный контраст (окрашенных в данный цвет). Поскольку предлагаемое изображение содержит дефекты, для получения более правильного результата выберите участок, не содержащий дефектов, выделите его с помощью курсора и скопируйте в отдельное изображение, воспользовавшись операцией **Операции/Создать копию**. Для построения гистограммы выберите опцию **Гистограмма** в меню **Операции**. Полученная гистограмма покажет процент точек, имеющих данный цвет. Гистограмма должна содержать два пика, соответствующих каждой из фаз. Для определения процента точек, попадающих в нужный диапазон, используют вертикальные линии, перемещаемые мышью. Процент точек, оказавшихся между ними, отображается в нижней строке окна. Определите процентное соотношение площадей фаз. Так как пики перекрываются, положение границы определяется неоднозначно. Для уточнения результата используйте фильтр **Пороговая фильтрация** (из меню **Математика**). Окно **Гистограмма** оставьте открытым. Принцип фильтрации смотрите в описании программы. Подберите пороговое значение фильтра на глаз таким образом, чтобы одна фаза оказалась отфильтрованной. Окно **Гистограмма** автоматически обновится, показывая распределение для отфильтрованного изображения. С его помощью определите процентное соотношение площадей фаз. Сравните с предыдущими данными. Повторите измерения для нескольких участков изображения в исходном файле. Получите среднее значение и укажите его в отчете.

При окончательном определении процентного содержания фаз в случае просвечивающей микроскопии не следует забывать о том, что исследуемая пленка блок-сополимера имеют конечную толщину, на просвет виден не единичный

срез пленки, а вся пленка в целом. Таким образом, по наличию перекрываний доменов ПБ в исходном ПЭМ изображении, оцените толщину полученной пленки СБС.

5.3. Работа с изображениями, полученными с помощью сканирующего зондового микроскопа

Откройте изображение из файла sbs001.spm. Это изображение пленки СБС в топографическом режиме атомно-силового микроскопа. Постройте трехмерные изображения поверхности. Занесите их в отчет. Трехмерное изображение должно давать отчетливое представление о структуре образца. Попробуйте использовать боковую подсветку образца.

В этом упражнении также требуется определить процентное соотношение блоков. На АСМ-изображении поверхности пленки фазы имеют различную высоту, за счет чего их и можно различить. Определите, какая фаза, каким областям изображения соответствует.

До проведения измерений по АСМ-изображениям, нужно привести кадр в надлежащий вид, а именно: сделать выравнивание по линиям сканирования (**Усреднение по строкам, Оптимизировать шкалу/ Математика**), убрать точечные выбросы при помощи медианной фильтрации (**Медианный фильтр/ Математика**), убрать средний наклон (**Выравнивание/ Математика**) и т.п. Более подробно об этих и других операциях можно прочитать в описании к программе ФемтоСкан Онлайн.

Подсчитайте с помощью порогового фильтра **Пороговая фильтрация** и **Гистограмма** процентное содержание каждого блока (аналогично заданию 5.1). Какой тип микрофазной структуры наблюдается на изображении? При применении фильтра **Пороговая фильтрация** могут возникнуть затруднения, связанные с тем, что образец помимо микрорельефа, обусловленного микрофазовым расслоением, имеет также и макрорельеф. Для устранения этих затруднений выделите небольшие участки изображения, выровняйте их с помощью

фильтров **Выравнивание/ Математика**, убрав кривизну поверхности и средний наклон (выбирая **тип поверхности – параболическая** и **плоскость**, соответственно), и только после этого применить **Пороговый фильтр**. Усредните результаты для нескольких участков для получения окончательного ответа.

5.4. Получение изображения с помощью сканирующего зондового микроскопа в контактном режиме

Получите изображение поверхности блок-сополимера в топографическом режиме. Сохраните полученное изображение в своей личной папке. Придайте изображению презентабельный вид, подобрав контраст, убрав средний наклон, и применив другие операции по обработке изображения, которые были отработаны в ходе предыдущих упражнений.

5.5. Исследование локальных деформаций при микрофазовом расслоении

Преподаватель предложит Вам на выбор один из трех вариантов данного упражнения.

Вариант А. Используя изображения, полученные в резонансном режиме сканирования (файлы `amplitude1` и т.д.) подсчитайте высоту одной фазы по отношению к другой. Для предварительных оценок постройте по одному изображению сечения поверхности (**Сечение** или **Выделение линии**), проходящему через обе фазы, и измерьте разницу их высот. Сечение скопируйте в отчет. Далее, по всем 7-ми кадрам, снятым при различной амплитуде свободных колебаний кантилевера, надо подсчитать среднюю высоту одной фазы по отношению к другой и построить график зависимости средней высоты от амплитуды (файлы `amplitude1` и т.д. получены при сканировании с амплитудой 15, 27, 42, 48, 56, 72, 90 нм соответственно). Определение средней высоты проведите двумя способами, результаты обоих отобразите на общем графике и сравните. В

первом случае постройте гистограммы распределения по высоте для каждого случая. Найдите разницу средних высот каждой фазы по гистограмме. Во втором, для подсчета средней высоты используйте последовательно следующие операции: **Инвертировать** (для инвертирования дырочек в холмики), **Выделить объекты/ Операции** (для определения деталей поверхности), в меню **Объекты** -> **Вычислять среднюю высоту** (опция, используемая для вычисления средней высоты холмиков).

Вариант Б. Проведите аналогичные варианту А измерения для данных полученных в резонансном режиме сканирования (файлы setpoint1 и т.д.). В этом случае, в отличие от варианта А, от кадра к кадру варьировали параметр A/A_0 (0,98, 0,95, 0,90, 0,85, 0,80, 0,75, 0,70, 0,65 и 0,60 соответственно). Чем меньше данный параметр, тем больше силовое воздействие на образец со стороны зонда. Выберите визуально наиболее контрастное изображение. Постройте гистограмму, объясните ее вид. Выберите на каждом изображении пять характерных доменообразных областей и измерьте их глубину. Постройте зависимость средней глубины каждого изображения от значения Setpoint. Определите среднюю глубину доменов на наиболее контрастном изображении.

Вариант В. Проведите аналогичные варианту А измерения для данных, полученных в контактном режиме сканирования с разной силой взаимодействия между зондом и образцом (файлы Force1 и т.д.), сила взаимодействия равна для каждого случая 4,2, 4,5, 7,6, 10,7, 13,8, 16,9, 20,0, 23,2, 26,3, 29,4 нН, соответственно. Постройте графики зависимости высоты от силы для обоих случаев. Сравните получившиеся результаты с вариантом А и объясните.

Объясните изменение внешнего вида гистограммы по высоте с изменением приложенной силы. Укажите наиболее оптимальные условия сканирования (силу воздействия для контактного режима сканирования и амплитуду свободных колебаний для режима прерывистого контакта).

5.6. Определение периода ламеллярной структуры с помощью преобразования Фурье

Откройте файл sbs50.001. Какова морфология пленки, представленной на этом изображении? Сначала постройте сечение в направлении, перпендикулярном ламелям, и оцените приблизительно величину периода. Затем определите период наблюдаемой регулярной структуры, используя опцию программы ФемтоСкан по построению Фурье-образа. Для этого рекомендуется использовать данные, записанные в режиме **deflection**. Выделите из кадра удобный участок, обработайте его и постройте двумерный Фурье-образ этого изображения. Подберите контраст изображения Фурье так, чтобы были видны рефлексы. Определите, какие из наблюдаемых рефлексов соответствуют данной периодической структуре. Выбрав необходимый рефлекс, определите, какая величина периода ему соответствует. (Для этого наведите на него курсор, величины параметров появятся в нижней строчке окна). Отфильтровывая шумы, постройте идеальное изображение. Для этого выделите необходимые рефлексы, а все прочие частоты отфильтруйте. При этом программа автоматически выполнит обратное преобразование Фурье. Сохраните полученное изображение. Повторите процедуру Фурье-фильтрации для топографических данных. Постарайтесь объяснить различия в Фурье-образах.

5.7. Определение количества молекул блок-сополимера, участвующих в образовании одного домена дискретной сферической фазы ПБ

Определите из полученных с помощью АСМ изображений количество молекул блок-сополимера, участвующих в образовании одного домена дискретной сферической фазы полибутиадена. Для этого определите объем одной сферы ПБ, считая ее приблизительно сферической. Для нахождения площади, используйте операции **Инвертировать**, **Выделить объекты**.

Зная молекулярный вес ПБ, и используя результат упражнения 4.1, определите количество звеньев ПБ в одной молекуле. Подсчитайте объем полибутадиена в одной молекуле блок-сополимера, считая что объем одного звена полибутадиена составляет $4\text{Å} \times 6\text{Å} \times 2\text{Å}$. Не забывайте, что полимеры не имеют кристаллического строения, поэтому при расчетах необходимо учесть свободный объем полимера. Воспользуйтесь теоретическими оценками п 2.1. Объясните получившийся результат.

5.8. Оценка локального модуля Юнга поверхности по силовой кривой

Оцените локальный модуль Юнга поверхности по силовой кривой. Файл для работы Вам предложит преподаватель*. При выполнении этого задания сделайте в Excel следующую таблицку:

$ dX $, м	$ dY $, м	$\delta=dY-dX$, м	$F=kdY$, Н	$\ln(dY-dX/m)$	$\ln(kdY/H)$
------------	------------	--------------------	-------------	----------------	--------------

Здесь dX и dY — данные, полученные из силовой кривой, $(dY-dX)$ — отклонение от случая жесткого образца, т.е. $F=kdY$ — сила давления зонда на образец, жесткость кантилевера $k=0,06$ Н/м.

Постройте график зависимости силы давления F от δ в логарифмическом масштабе, т.е. $\ln(kdY/H)$ от $\ln(dY-dX/m)$. У вас должна получиться прямая вида $Y=kX+B$, где $k=\gamma$, $B=\ln A$. По наклону графика определите показатель степени γ при δ (если наклон получается $>1,1$, следует использовать значение $\gamma=1,5$) и определите оценочную модель для вычисления из коэффициента B , локального модуля упругости.

Для получения зачета по данной лабораторной работе необходимо предъявить печатный отчет, состоящий из подробно

* Выполнение упражнения по усмотрению преподавателя

описанных результатов всех упражнений с картинками, сечениями, гистограммами, таблицами полученных значений.

Литература

1. Magonov S.N., Cleveland J., Elings V., Denley D., Whangbo M.-H., *Surface Science*, 389, 201–211 (1997).
2. Leonard D.N. et al., *Polymer* 43, 6719–6726 (2002).
3. Hadjichristidis N., Pispas S., Floudas G., *BLOCK COPOLYMERS Synthetic strategies, physical properties, and applications*, John Wiley & Sons, Inc (2003)
4. Ott H. et al, *Journal of microscopy*, 205, 1, 106–108 (2002).
5. Konrad M. et al, *Macromolecules*, 33, 5518–5523 (2000).
6. Knoll A., Horvat A., Lyakhova K.S., Krausch G., Sevink G.J.A., Zvelindovsky A.V., Magerle R., *Phys. Rev. Lett.* 8903 (2002).
7. Potemkin I. I. et al., *Langmuir*, 15, 7290 (1999).
8. Wang Y., Song R., Li Y., Shen J., *Surface Science*, 530, 136–8 (2003).
9. Knoll A., Magerle R., Krausch G., *Macromolecules*, 34, 4159–4165 (2001).
10. Dubourg F. et al, *The European Physical Journal*, 6, 387–397 (2001).
11. Puskas J.E., et al, *European Polymer Journal*, 39, 2041–2049 (2003).
12. Большакова А.В. и др., *Высокомолекулярные соединения А*, том 46, 9, 1511–1518 (2004).