

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Химический факультет

ООО НПП "Центр перспективных технологий"

Лабораторная работа

практикума кафедры ВМС

**Сканирующая зондовая микроскопия  
блок-сополимеров**

*Большакова А.В., Киселёва О.И., Никонорова Н.И., Яминский И.В.*

**Москва**

**2006**

**Сканирующая зондовая микроскопия блок-сополимеров.**

Лабораторная работа практикума кафедры ВМС. Большакова А.В.,  
Киселёва О.И., Никонорова Н.И., Яминский И.В. – М.: МГУ,  
Химический факультет, 2006 г. – 22 с., ил.

Составление методического пособия осуществлено при поддержке  
Российского фонда фундаментальных исследований по проектам  
№ 00-04-55020 и № 00-07-90016

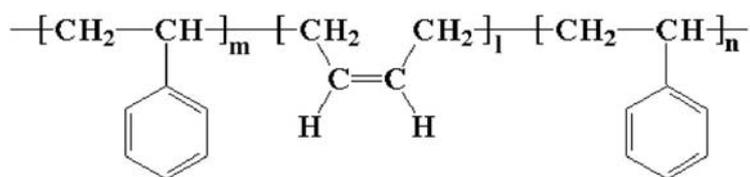
©коллектив авторов, 2006 г.

## 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 обеспечивают возможность контролируемым образом 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 со свойствами блок-сополимеров, обусловленными их микрофазовым разделением, на примере **трехблочного** блок-сополимера стирол-бутадиен-стирола (СБС):



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

### 1. Структурно-механическое поведение блок-сополимеров

Блок-сополимеры являются одним из частных случаев гетерофазных полимерных систем и могут быть использованы как удобная модель, так как размер и форма микрофаз в блок-сополимерах в основном задаются условиями синтеза и получения пленок (см. учебник Макрогалерея <http://www.psrc.usm.edu/russian/sbs.htm>).

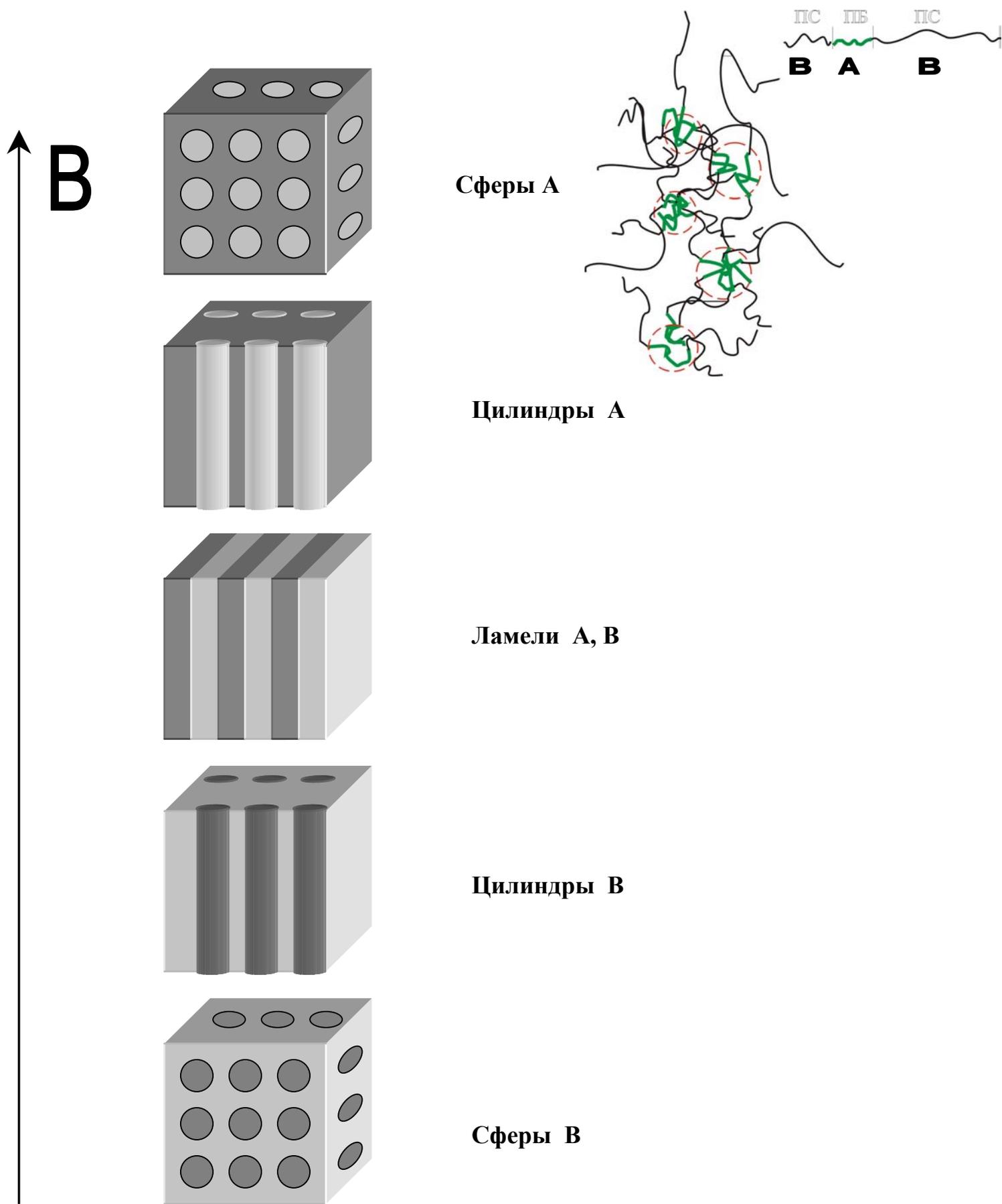
Наиболее важными параметрами, определяющими тип морфологии блок-сополимера, являются параметры растворимости компонентов, объемное их соотношение, число блоков, а также характер их соединения в макромолекуле (линейный или

звездообразный). Варьируя условия полимеризации, такие как температура, тип и концентрация инициатора, молекулярные характеристики блок-сополимера (молекулярная масса, полидисперсность, молекулярная архитектура и т.п.) могут быть скорректированы сознательно в ту или иную сторону. Для блок-сополимеров хорошо изучено влияние таких параметров, как молекулярный вес, состав и расположение блоков, на микрофазовое разделение.

Существенную роль в морфологии доменов играет и история получения пленок блок-сополимера. Не маловажно, как именно были приготовлены образцы: из раствора или из расплава. При формировании структуры из раствора выбор растворителя также играет заметную роль. Морфология блок-сополимеров с одинаковым химическим строением может значительно отличаться при формировании пленок под действием различных растворителей (общий или селективный для одного из блоков). Более того, используя специальные растворители можно получить одинаковую морфологию из блок-сополимеров различного. Отжиг образцов вносит дальнейшие изменения в степень фазового разделения и морфологический порядок [3]. 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 к тому или иному морфологическому типу, является объемное содержание фаз. На рис. 1 (схема Мейера) показано, что образование сфер компонента А в непрерывной матрице В возможно при содержании А не более 0.25. В области промежуточных составов (от 0.4 до 0.6) в зависимости от типа растворителя, скорости его испарения и т.п. могут получаться цилиндры, стержни одного компонента в матрице другого, или, что наблюдается чаще, две непрерывные фазы. При содержании А около 0.6 наблюдается инверсия фаз, и матрицей становится фаза А, при этом фаза В составляет дискретную фазу.

Какие из пяти структур, а именно: сферы А в матрице В, цилиндры А в В, чередующиеся ламели, цилиндры В в А, или сферы В в А, являются наиболее стабильными, почти целиком зависит от состава сополимера и только незначительно от молекулярного веса и молекулярно-массового распределения (ММР). Для блок-сополимеров с широким ММР и для смесей монодисперсных блок-сополимеров, морфология может быть более сложной.

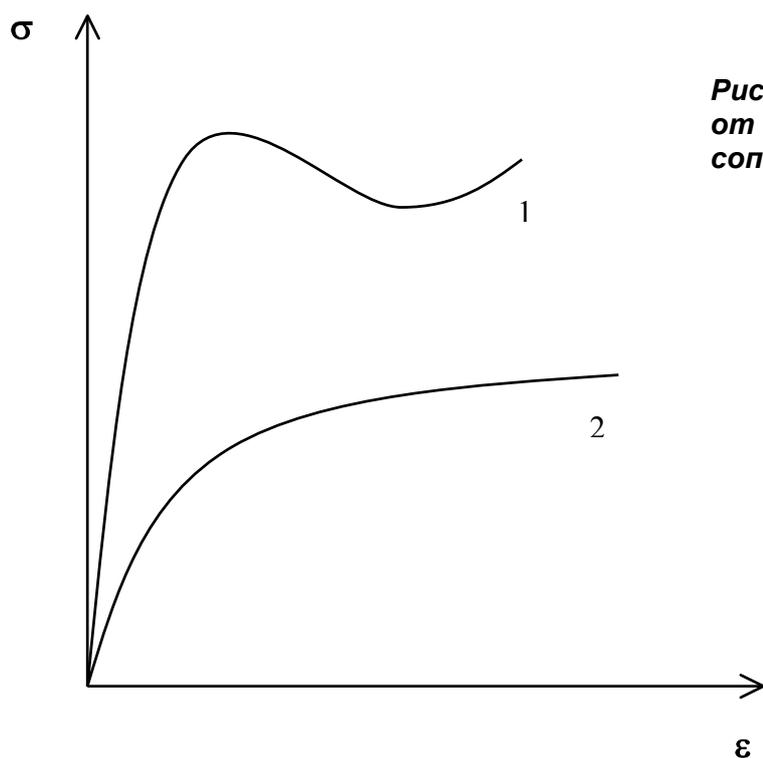


*Рис. 1 Схема изменения морфологии блок-сополимеров*

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

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.

Для полибутадиена, содержащего 90% 1,4 изомера температура стеклования равна приблизительно  $-100^{\circ}\text{C}$ , а для образца, содержащего 90% 1,2 изомера близка к  $0^{\circ}\text{C}$ . В



**Рис. 2** Зависимость напряжения от деформации СБС блок-сополимера

свою очередь полистирол молекулярного веса 15000-20000 и выше имеет значительно более высокую температуру стеклования, около  $100^{\circ}\text{C}$ . На рисунке 2 представлены динамометрические кривые для СБС блок-сополимеров двух составов (1 для СБС-85 и 2 для СБС-30, где цифрами обозначено содержание ПС блока).

На основе СБС блок-сополимеров с низким процентным содержанием стирола (30 %) получают резины с высоким пределом прочности (покрышки для автомобилей,

подшвы 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.).

## **2. Особенности изучения блок-сополимеров микроскопическими методами**

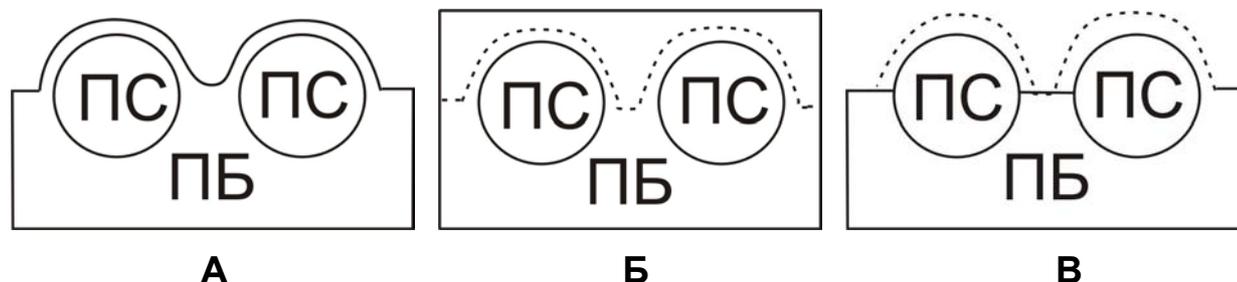
Для изучения морфологии блок-сополимеров необходимо сочетание современных микроскопических методов таких, как атомно-силовая микроскопия (АСМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) с широкими дополнительными возможностями. Были предприняты попытки сравнения объемной морфологии многофазовых полимерных материалов методами АСМ и ПЭМ [5]. Методика атомно-силовой микроскопии не требует дополнительного контрастирования 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 [4]. Причина различия заключена во влиянии выбранной подложки, межфазной воздушной границей и т.п. Предлагаемый авторами [2] 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 три- блочных блок-сополимерах с ламеллярной структурой [6]. Несмотря на постоянно растущее количество публикаций в области тонких пленок блок-сополимеров тщательной глубокой дискуссии наблюдаемых эффектов в свете классической науки о поверхностных явлениях все еще недостаточно. Было показано [7], что рельеф блок-сополимеров, «видимый» в АСМ, появляется в результате деформации «мягкой» фазы сополимера, тогда как изначально поверхность блок-сополимера является гладкой. Такая модель отображения блок-сополимеров в атомно-силовой микроскопии появилась совсем недавно [8].

Если в ПЭМ изучают блочные образцы, толщиной до 100 мкм, и получаемая картина представляет собой микрофазовое разделение блок-сополимера в объеме, то в АСМ, в силу основополагающего принципа прибора, можно изучать только поверхность материалов, и формирование контраста и возможность наблюдения микрофазового

разделения в блок-сополимерах представляется весьма интересным явлением. Были предложены различные модели (объяснения) формирования контраста на образцах блок-сополимеров в АСМ. Рассмотрим эти модели более подробно:

1. Контраст вызван различным рельефом (рис 3А)
2. Контраст вызван различной деформацией блоков (рис 3Б)
3. Контраст вызван различным рельефом (Рис 3В)



**Рис. 3** *Иллюстрация получения АСМ изображения микрофазового разделения в блок-сополимерах. Пунктиром показана траектория зонда.*

Авторами [6] 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.

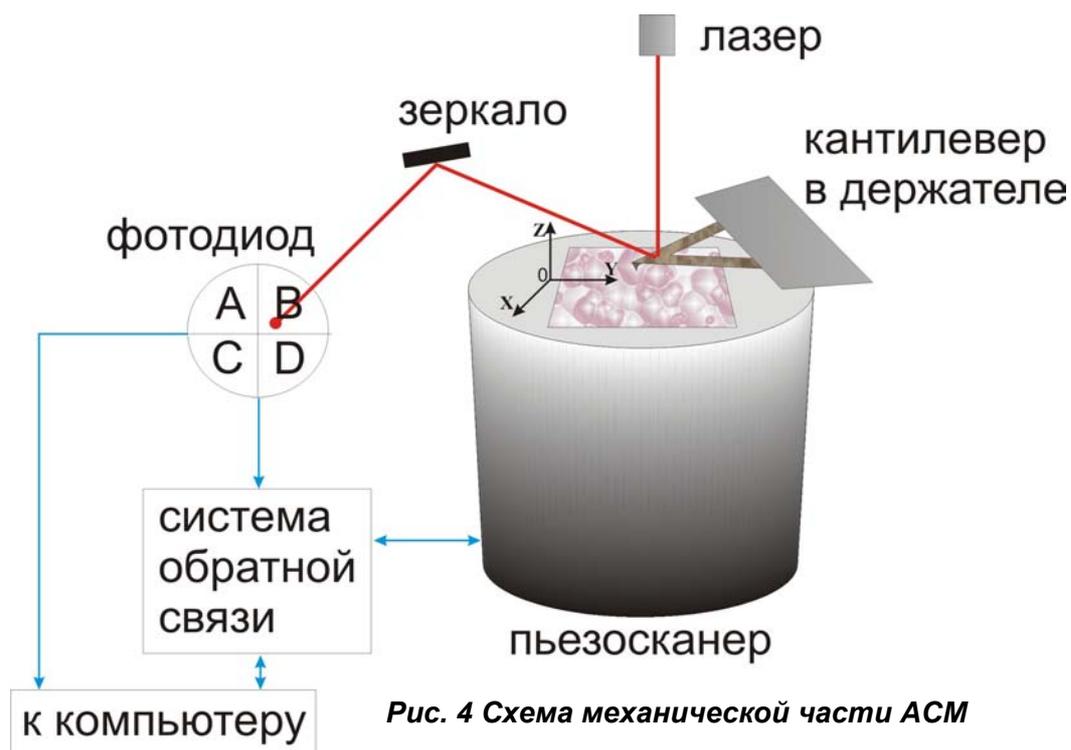
В большинстве работ исследование блок-сополимеров методом АСМ проводили в резонансном режиме сканирования («тэппинг» мода, полуконтактный режим) [9], это связано с меньшим силовым воздействием сканирующего зонда на образец. Однако если содержание твердой фазы достаточно большое ( $>45\%$ ), то сканирование в контактном режиме сканирования представляется возможным без разрушения образца продолжительное время (30 минут) [10].

Комплексное изучение процессов микрофазового разделения, морфологии фаз, локальных и макроскопических механических характеристик блок-сополимеров позволит установить общие принципы формирования функциональных материалов с микрогетерогенной структурой с заданными физико-химическими свойствами.

### **3. Принцип работы АСМ**

Для успешного выполнения лабораторной работы и получения зачета Вам необходимо знать принцип работы АСМ. Острая игла (зонд) расположена на упругой балке (кантилевере) известной жесткости (рис. 3). При приближении зонда к

исследуемому образцу возникают силы взаимодействия (контактные силы) между иглой и образцом. Режим работы АСМ, при котором сканирующая игла и образец находятся в контакте, называется контактным режимом работы АСМ. При перемещении зонда по поверхности исследуемого объекта регистрируется изгиб кантилевера (режим постоянной высоты), или сканирование производится таким образом, чтобы изгиб упругой балки был постоянный (режим постоянной силы) (этого удается достичь с помощью системы обратной связи), тогда получают информацию о высоте объекта. Упругую деформацию кантилевера регистрирует оптическая система, состоящая из лазера и четырехсекционного



фотодиода (A, B, C, D). Чтобы измерить отклонение кантилевера, лазерный пучок фокусируют на свободном конце кантилевера и отраженный луч направляют в чувствительный фотодетектор. Обычно обратную сторону кантилевера покрывают тонкой золотой пленкой, для лучшего отражения, это особенно важно, при работе в жидких средах. В большинстве приборов исследуемый образец крепится с помощью магнитного держателя к пьезосканеру. Пьезосканер обеспечивает перемещение образца в трех направлениях. Таким образом, зонд при сканировании остается неподвижным, а образец — перемещается.

Существуют и другие механические схемы работы зондовых микроскопов. Для биологических приложений часто используется схема, в которой сканирование осуществляется именно зондом, а не образцом, как описано выше. Более подробно о методе зондовой микроскопии можно прочитать здесь:

<http://www.nanoscopy.org/Tutorial.html>

### 3.1 Резонансный режим работы АСМ

До сих пор мы рассматривали контактный режим работы АСМ. В режиме “прерывистого контакта”, также называемом резонансным режимом или tapping mode (tapping - в переводе с английского - постукивание), кантилевер совершает колебания с частотой, близкой к собственной резонансной частоте свободного кантилевера в плоскости, перпендикулярной образцу. В каждом периоде колебаний острие в нижней точке касается образца. Колебания создаются миниатюрным пьезоманипулятором (биморфом), к которому прикреплено основание кантилевера.

При приближении кантилевера к поверхности резонансная кривая смещается.

Резонансный пик удаляется от выбранной частоты, и амплитуда колебаний уменьшается. Фаза колебаний также сдвигается. Амплитуда колебаний кантилевера зависит от расстояния до поверхности, и ее изменения регистрируются системой оптического контроля. Чем ближе кантилевер к поверхности, тем больше градиент силы взаимодействия зонд/образец, а 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 над образцом кантилевер вибрирует на заранее выбранной частоте (собственной резонансной частоте или несколько меньшей), с постоянной заранее выбранной амплитудой, описывая при этом контуры исследуемой поверхности. Чем больше выбранная заранее 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 два варианта силового воздействия зонда на образец в резонансном режиме: упр. 5 А)  $A/A_0 = 0.9$ , в процессе сканирования амплитуда колебаний не изменялась, варьировалась только начальная амплитуда свободных колебаний; упр. 5 Б)  $A_0 = \text{const}$ ,  $A/A_0$  варьировалась в пределах от 0.6 до 0.9.

В резонансном режиме сканирования время контакта зонда и образца существенно меньше, по сравнению с контактным режимом сканирования, тем самым силовое воздействие на образец со стороны зонда также минимизировано. Помимо этого в режиме прерывистого контакта минимизирована тангенциальная составляющая силы

взаимодействия между зондом и образцом (сила трения), а воздействие сводится к легкому вдавливанию объекта в подложку. Именно поэтому резонансный режим используется для изучения “мягких материалов” (материалов с пониженной поверхностной жесткостью: полимеры и т. д.), адсорбированных на твердой подложке, например полимерных или ленгмюровских пленок. В контактном режиме такие объекты могут увлекаться сканирующим острием, в результате чего получить их изображение не удастся, а в пленках могут образовываться дырки.

### ***3.2 Способы сохранения информации, получаемой на АСМ при контактном режиме сканирования***

Информация от пьезосканера и фотодиода поступает в компьютер, который представляет результат измерений в цифровом виде.

Информацию о поверхности образца для контактного режима можно регистрировать в трех режимах: *высота (Height)*, *отклонение (Deflection)*, *трение (Friction)*. *Высота* — высота образца (перемещение пьезосканера по оси Z) регистрируется в топографическом режиме. В режиме *отклонения* лучше видны микроскопические детали поверхности, так как этот режим записи соответствует ошибке в системе обратной связи, поддерживающей постоянной деформацию кантилевера (сигнал с фотодиода A+B-C-D). *Трение* — тангенциальная составляющая деформации кантилевера (сигнал с фотодиода A+C-B-D).

Поверхность образца представляется “топографической картой”, где, чаще всего, более светлые участки на изображении соответствуют большим значениям высоты и отклонения.

В резонансном режиме сканирования помимо топографии (*Height*), можно регистрировать еще амплитуду (*Amplitude*) и фазу (*Phase*). Амплитуда — амплитуда колебаний кантилевера. Фаза — сдвиг фаз между собственными колебаниями кантилевера и вынуждающими колебаниями биморфа. На сдвиг фазы оказывают влияние поверхностные свойства материала образца. В гетерогенных образцах режим регистрации фазы выявляет области различных материалов.

Программный продукт “Центра перспективных технологий” — “ФемтоСкан - 001”, позволяет обрабатывать полученные изображения (построение сечений, измерение расстояний, построений трехмерных изображений и т. д.). Для выполнения лабораторной работы необходимо ознакомиться с работой программы “ФемтоСкан - 001”.  
<http://www.nanoscopy.org/Femtoscan-F.shtml>

### **3.3. Основные артефакты метода АСМ**

Помимо безусловных достоинств метода зондовой микроскопии существует также и ряд недостатков, связанных с приготовлением образцов и с некоторыми аппаратными эффектами (артефактами). В частности, из-за того, что сканирование осуществляется зондом, который имеет форму далекую от идеальной, происходит наложение формы зонда на изображение, вследствие чего могут появляться один или несколько наиболее распространенных артефактов: двоение (троение и т.д.) объекта или неверное отображение боковой поверхности объекта. Первый случай имеет место, когда зонд вместо одной имеет несколько вершин, второй — при сканировании тупым зондом. Так как форма сканирующей иглы далека от идеальной, то практически в любом случае имеет место уширение профиля исследуемого объекта.

Также в процессе взаимодействия зонда с образцом происходит деформация исследуемого объекта, и как следствие занижение высоты. Более подробно с этим эффектом можно познакомиться <http://www.nanoscopy.org/Tutorial.html>".

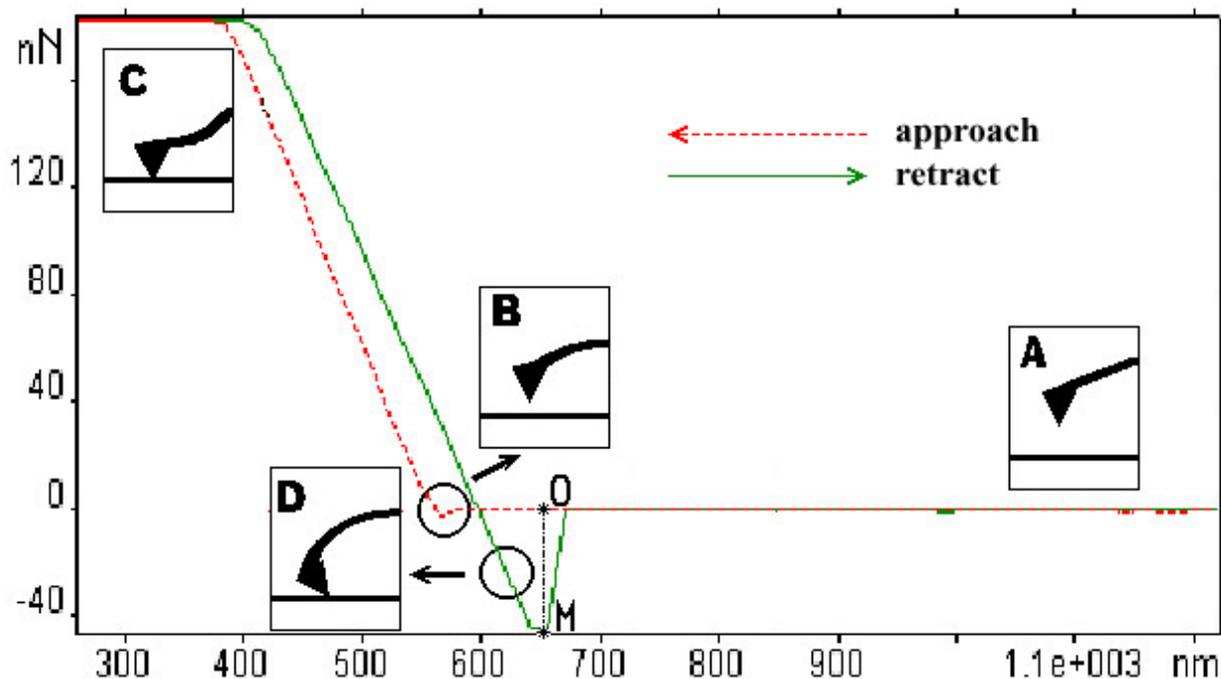
### **3.4 Изучение локальных вязко-упругих свойств образца**

Отключив режим сканирования, с помощью зондового микроскопа можно записать кривую взаимодействия между зондом и образцом (силовую кривую) в выбранной точке, регистрируя отклонение кантилевера в зависимости от расстояния между зондом и образцом (рис. 4). Таким образом, у экспериментатора появляется возможность изучать локальные физико-механические свойства поверхности.

#### **3.4.1 Измерение силы взаимодействия, с помощью АСМ**

С помощью силовой кривой, можно измерить силу взаимодействия между зондом и образцом. Это бывает необходимо, чтобы узнать при какой величине силы происходит разрушающее воздействие зонда на образец или наоборот, показать, что при данных силах разрушающего воздействия не происходит.

По разнице в наклоне кривой можно судить о жесткости объекта, а также из данных кривой и константы жесткости кантилевера посчитать силу взаимодействия.



**Рис. 5 Типичная силовая кривая, записанная с помощью АСМ**

*Пунктирная кривая – приближение к образцу, сплошная – движение от образца.*

*Для более детального описания см. текст*

### 3.4.2 Анализ силовых кривых

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. 4) При большом расстоянии между зондом и образцом сила взаимодействия равна нулю, — отклонений нет (А). При приближении к поверхности кантилевер может отклониться вниз (к образцу) за счет сил притяжения (В), до тех пор, пока зонд не придет в контакт с образцом. Это произойдет, когда градиент сил притяжения станет больше жесткости кантилевера плюс градиент сил отталкивания (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 контактном режиме форму силовой кривой можно аппроксимировать прямой, из которой можно получить информацию о вязкоупругих свойствах исследуемого образца. В заключение опишем последнюю часть силовой кривой: когда зонд отводят от исследуемой поверхности. В этом случае часто наблюдается гистерезис, связанный с так называемыми силами адгезии (D), отрезок ОМ. Силы адгезии между зондом и образцом вынуждают их оставаться в контакте, что

заставляет изгибаться кантилевер. Когда сила упругости станет больше сил адгезии, зонд «отлипнет» от поверхности и вернется в исходное положение (А). 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 приблизительным. Кроме того, для «мягких образцов» (образцов с пониженной механической жесткостью) трудно разделить относительный вклад поверхностных сил и деформации образца. 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 с помощью АСМ для измерения силы сначала производят калибровку кантилевера на твердом образце (в этом случае наклон силовой кривой должен быть равен  $-45^\circ$ ), а затем снимают силовую кривую над исследуемым 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 в нанометрах. Силу взаимодействия (F) определяют по закону Гука ( $F=k \cdot d$ , где k — жесткость кантилевера).

### **3.5 Определение модуля Юнга**

Рассмотрим область контакта зонда и образца (С) на рис. 4. В случае жесткого образца отклонение  $d$  кантилевера соответствует перемещению по оси  $z$  пьезосканера, при этом наклон кривой будет  $45^\circ$ . В случае «мягкого» образца  $d=z-\delta$ , где  $\delta$  — «отступ» от случая жесткого образца, т.е. деформация образца в приближении недеформированного зонда. Из этого следует, что силовая кривая, в тех же координатах, будет выглядеть более полого. По закону Гука:

$$F = kd = k(z - \delta) \quad (1)$$

где  $k$  — жесткость кантилевера.

Упругие деформации двух сферических соприкасающихся поверхностей, сдавливаемых внешней силой  $F$ , были вычислены Г. Герцем в 1882 году. Позднее были применены подобные вычисления к другим геометрическим объектам.

Для сферы и плоскости:

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

Для конуса и плоскости:

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

где  $E$  — модуль Юнга,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $\alpha$  — половина открытого угла конуса,  $R$  — радиус иглы.

Таким образом

$$F = A \delta^\gamma, \quad (3)$$

где  $\gamma = \begin{cases} 1 \\ 1.5 \\ 2 \end{cases}$  в случае плоскости, сферы или 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  $\gamma$ , и исходя из этих данных, выбрать наиболее подходящую модель.

После того, как выбрана модель определяем коэффициент пропорциональности  $A$ , и находим модуль Юнга.

Данные о параметрах используемых кантилеверов можно найти на сайтах <http://www.nanoworld.com>; <http://www.spmtips.com>; <http://www.NanoAndMore.com>.

## 4. Экспериментальная часть

В качестве исследуемых объектов для эксперимента использовали триблочные блок-сополимеры СБС, полученные анионной полимеризацией по механизму "живых" цепей. ММР=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.

Прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы, необходимо ознакомиться с программой обработки изображений Фемтоскан-001 (<http://www.nanoscopy.org/femtoscan-M.html>). Загрузить печатную версию описания можно по ссылке <http://www.nanoscopy.org/manual.zip>

### Основные задания лабораторной работы:

Для защиты работы нужно представить оформленный отчет в электронном виде (файл MS Word), куда должны быть внесены все полученные вами результаты по каждому упражнению.

#### Упражнение 1. Определение средней толщины ленгмюровской пленки фосфолипидов на слюде.

Упражнение выполняется на примере файла MICA\_LB, содержащего изображение ленгмюровской пленки фосфолипидов на слюде. 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 (Autoscaling) подберите наилучший контраст изображения, передвигая границы диапазона с помощью мыши. После предварительной обработки изображения постройте гистограмму распределения числа точек по высоте, пользуясь операцией Histogram в меню Operations. Измерив расстояние между пиками на гистограмме, определите среднюю толщину пленки.

## **Упражнение 2. Работа с изображениями, полученными с помощью электронного микроскопа.**

Программа ФемтоСкан-001 позволяет обрабатывать изображения, полученные не только с помощью сканирующего зондового микроскопа, но и с помощью других видов микроскопии, например сканирующей электронной. Программа обрабатывает изображения в форматах bmp, jpg, 16-битный grayscale tiff. В работе исследуется электронная микрофотография пленки блоксополимера СБС. С помощью ФемтоСкан-001 откройте файл tem-1200nm-new.spm. В электронной микроскопии контраст изображения зависит от электронно-оптических свойств образца. В случае СБС блоксополимеров для достижения наибольшего контраста изображения, ПБ домены были контрастированы в парах тетраоксида 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 приблизительно определить процентное содержание каждого блока. Для этого нужно определить доли площадей, приходящиеся на каждую фазу. С этой целью надо построить гистограмму распределения числа точек на изображении, имеющих данный контраст (окрашенных в данный цвет). 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 Operations/Duplicate. Для построения гистограммы выберите опцию Histogram в меню Operations. Полученная гистограмма покажет процент точек, имеющих данный цвет. Гистограмма должна содержать два пика, соответствующих каждой из фаз. Для определения процента точек, (а значит и процента площади), попадающих в данный диапазон цвета, используют вертикальные линии, перемещаемые мышью. Процент точек, оказавшихся между ними, отображается в нижней строке окна. Определите процентное соотношение площадей фаз. Не забудьте скопировать содержимое окон в отчет. Так как пики перекрываются, положение границы определяется неоднозначно. Для уточнения результата используйте фильтр Threshold (из меню Operations). Окно Histogram оставьте открытым. Принцип фильтрации смотрите в описании программы. Подберите пороговое значение фильтра на глаз таким образом, чтобы одна фаза оказалась отфильтрованной. Окно Histogram 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, а на «просвет» виден не единичный срез пленки, а вся пленка в целом. Таким образом, по наличию перекрываний доменов ПБ в исходном ПЭМ изображении, возможно оценить толщину полученной пленки СБС.

### **Упражнение 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 хорошо «читаться», т.е. давать представление о структуре образца. Поупражняйтесь в применении боковой подсветки.

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 полученным с помощью АСМ изображениям, нужно привести кадр в надлежащий вид, а именно: сделать выравнивание по сканам (Adjust scan, Adjust scale), убрать точечные выбросы (Median), убрать средний наклон (Planefit) и т.п. Более подробно об этих и других операциях можно прочитать по адресу [http://www.nanoscopy.org/E\\_Book.html](http://www.nanoscopy.org/E_Book.html).

Подсчитайте с помощью опций Threshold (пороговый фильтр по высоте) и Histogram (построение гистограммы по высоте) процентное содержание каждого блока (аналогично заданию Упражнения 1). Какой тип структуры (ламеллярная или дискретная сферическая) наблюдается на изображении? При применении фильтра Threshold могут возникнуть затруднения, связанные с тем, что образец помимо микрорельефа, обусловленного микрофазовым расслоением, имеет также и макрорельеф. Для устранения этих затруднений можно выделить небольшие участки изображения, выровнять их с помощью фильтров Parabolic fit и Planefit, убрав кривизну поверхности и средний наклон, после чего применить Threshold. Усредните результаты для нескольких участков.

#### **Упражнение 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. Если для получения четко читаемого изображения обеих фаз не хватает диапазона шкалы по Z, примените операцию Adjust Scale из меню Mathematics, после чего повторите подбор шкалы.

#### **Упражнение 5. Исследование локальных деформаций при микрофазовом расслоении.**

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

**A.** Используя изображения, ранее полученные в резонансном режиме сканирования (файлы amplitude1 и т.д.), требуется подсчитать высоту одной фазы по отношению к другой. Для предварительных оценок постройте по одному изображению сечения поверхности (Section or Line selection), 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, (чем больше амплитуда, тем больше сила воздействия на поверхность со стороны 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.

*1 способ.* Постройте гистограммы распределения по высоте для каждого случая. Найдите разницу средних высот каждой фазы по гистограмме.

*2 способ.* Для подсчета средней высоты используйте последовательно следующие операции: Invert (для инвертирования дырочек в холмики), Enum features (для определения деталей поверхности), в меню Features -> Features height (опция, используемая для вычисления средней высоты холмиков).

**Б.** Проведите аналогичные п. А измерения для данных полученных в резонансном режиме сканирования (файлы setpoint1 и т.д.). В этом случае, в отличие от п. А, от кадра к кадру варьировали параметр  $A/A_0$  (см. описание). Чем меньше данный параметр, тем больше силовое воздействие на образец со стороны зонда. Постройте график зависимости средней высоты от параметра Setpoint.

**В.** Проведите аналогичные п. А измерения для данных, полученных в контактном режиме сканирования с разной силой взаимодействия между зондом и образцом. В работе предложены файлы Force1, force2, force3 и т.д., сила взаимодействия равна для каждого случая 4.2, 4.5, 7.6, 10.7, 13.8, 16.9, 20, 23.2, 26.3, 29.4 нН, соответственно. Постройте графики зависимости высоты от силы для обоих случаев. Сравните и объясните получившиеся результаты.

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

#### **Упражнение 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 Фурье. 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 рефлексy. 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 внизу окна Фемтоскан). Отфильтровывая шумы, постройте идеальное изображение. Для этого выделите необходимые рефлексy и отфильтруйте все прочие частоты. При этом программа автоматически выполнит обратное преобразование Фурье. Сохраните полученное изображение. Повторите процедуру Фурье-фильтрации для топографических данных. Постарайтесь объяснить различия в Фурье-образах.

### Упражнение 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 полибутадиена. Для этого:

1. Определите объем одной сферы ПБ. Сначала надо найти площадь сечения одной сферы, а потом, считая ее приближенно сферической, вычислить объем. Для нахождения площади, используйте операции Invert, Enum features. Программа Фемтоскан выдаст табличку распределения площади сечений и гистограмму. Выберите некоторое среднее/характерное значение площади сечения.

2. Определите количество звеньев ПБ в одной молекуле, зная молекулярный вес ПБ (см. выше) и используя результат упр. 1 (объемную долю ПБ).

3. Подсчитайте объем полибутадиена в одной молекуле блок-сополимера, считая что объем одного звена полибутадиена составляет  $4\text{\AA} \times 6\text{\AA} \times 2\text{\AA}$ . Не забывайте, что полимеры не имеют кристаллического строения, поэтому при расчетах необходимо учесть свободный объем полимера. Объясните получившийся результат.

### Упражнение 8. Оценка локального модуля Юнга поверхности по силовой кривой.

Оцените локальный модуль Юнга поверхности по силовой кривой. Файл для работы Вам предложит преподаватель<sup>♦</sup>. При выполнении этого задания сделайте в Excel следующую табличку:

$ dX $ , м	$ dY $ , м	$\delta=dY-dX$ , м	Сила $F=kdY$ , 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.  $\delta kdY$ - сила давления зонда на образец,  $k = 0.06$  Н/м.

Прологарифмировав формулу (3), получим:

$$\ln(F) = \ln A + \gamma \ln \delta \quad (3^*)$$

<sup>♦</sup> Выполнение упражнения по усмотрению преподавателя

Постройте график зависимости силы давления  $F$  от  $\delta$  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  $\gamma$  при  $\delta$  (если наклон получается  $>1.1$ , следует использовать значение  $\gamma=1.5$ ) и определите оценочную модель для вычисления из коэффициента  $B$ , локального модуля упругости следуя формулам (2) или (2\*).

При заполнении таблицы данными пользуйтесь опциями Copy text, Add text в программе Фемтоскан. Не следует забывать, что нужно брать модули величин  $dX$ ,  $dY$ . При выполнении данного упражнения следите за размерностью величин. Более подробно по поводу подсчета модуля упругости читайте в п. 3.5 данной лабораторной работы.

#### Цитируемая литература.

1. Magonov S.N., Cleveland J., Elings V., Denley D., Whangbo M.-H. // Surface Science 1997, 389, pp. 201-211.
2. Potemkin I. I. et al.// Langmuir, 1999, vol. 15, p. 7290.
3. Leonard D.N. et al. // Polymer 43, 2002, pp 6719-6726.
4. Konrad M. et al // Macromolecules, 2000, 33, pp. 5518-5523
5. Ott H. et al // Journal of microscopy 2002, v.205, pt. 1, pp. 106-108
6. Wang Y., Song R., Li Y., Shen J. // Surface Science 2003, 530, pp. 136-148
7. Knoll A., Magerle R., Krausch G. // Macromolecules 2001, 34, pp. 4159-4165
8. Dubourg F. et al // The European Physical Journal E 2001, 6, pp.387-397
9. Puskas J.E., et al// European Polymer Journal 2003, 39, pp. 2041-2049
10. Большакова А.В. и др. // Высокомолекулярные соединения А, том 46, №. 9, 2004, сс. 1511–1518.