

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 578.086

МЕТОДЫ АНАЛИЗА АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ ТОНКИХ
ПЛЕНОК БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

© 2009 г. Е. А. Меньшиков^{1,2}, А. В. Большакова², О. И. Виноградова¹, И. В. Яминский²

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский просп., 31

² Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
119992 Москва, Ленинские горы д. 1 стр. 3

E-mail: emenshikov@gmail.com

Поступила в редакцию 06.03.2008 г.

Исследована структура тонких пленок полистирол-полиметакрилат-полистирол (СМАС) триблок-сополимера. Разработан универсальный алгоритм анализа изображений тонких пленок блок-сополимеров полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)

PACS:

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры находят широчайшее применение в самых различных сферах жизни и деятельности человечества: в промышленности и сельском хозяйстве, в науке и технике, во всех видах транспорта. Наш повседневный быт, немислим без использования широкого круга полимерных материалов. Использование блок-сополимеров может помочь в создании новых материалов с необычными технологическими характеристиками. Изучению тонких пленок блок-сополимеров и, в частности, процесса микрофазового расслоения (МФР) в них, в настоящее время уделяется пристальное внимание, поскольку их использование предоставляет широкие возможности для создания наноматериалов. Микрофазовое расслоение в пленках дает широкие возможности для создания наномембран. Подвергая пленки блок-сополимеров физической или химической обработке, возможно удаление одной из фаз с образованием сферических или цилиндрических пор [1, 2]. Заполнение цилиндрических пор ферромагнитным материалом позволяет получить магнитные носители информации ультравысокой плотности, а так же нанопровода [3, 4]. Мембраны на основе блок-сополимеров позволяют создавать различные сенсоры, заполняя поры органическими материалами (полианилин [5]) и биологическими объектами (белки [6]). В доменах внутри пленок блок-сополимеров можно осуществлять синтез наночастиц [7].

Необходимость создания универсального алгоритма анализа структуры пленок блок-сополимеров возникает в связи сильным расхождением значений величин микрофазового расслоения, получаемых различными методами расчета, а также необходимостью обработки большого числа измерений для получения статистических характеристик материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовались пленки триблок-сополимера полистирол-полиметилакрилат-полистирол (СМАС).

Для получения образцов использовался метод псевдоживой радикальной полимеризации. Использовались две серии образцов $M_n = 75000$, $[ПС] : [ПМА] = 1 : 2$ и $M_n = 30000$, $[ПС] : [ПМА] = 1 : 1$ ($ПС : ПМА 16\ 000 : 14\ 000$). Значение полидисперсности 1.4–1.5.

Тонкие пленки готовились из 1% раствора полимера в хлороформе методом прямой адсорбции на свежесколотой слюде. Испарение растворителя производилось в насыщенных парах хлороформа для получения наиболее устойчивых структур микрофазового расслоения.

Атомно-силовые измерения производились на микроскопе Наноскопе-3а (Digital Instruments, Санта-Барбара, США). Данные АСМ обрабатывались с помощью программного обеспечения Фемтоскан Онлайн (Центр перспективных технологий, Москва).

Для выявления изменения морфологии пленок при сканировании АСМ в контактном режиме, сначала проводилось сканирование на области образца размером 5×5 мкм, а затем на области большего размера. В контактном режиме сканирования морфология пленок менялась. На рис. 1 изображено характерное “размазывание” области первичного сканирования. В отличие от контактного, при резонансном (полуконтактном) режиме сканирования, характеризующегося меньшим силовым воздействием иглы на образец, изменения морфологии не наблюдалось, в связи с чем все дальнейшие исследования проводились в резонансном режиме.

В работе [8] было показано, что рельеф пленок блок-сополимеров получаемый на АСМ-изображе-

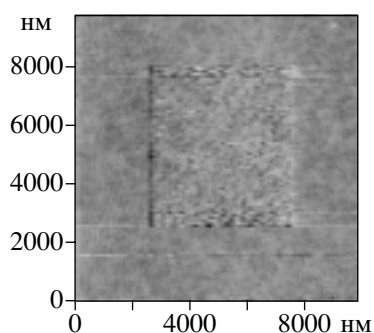


Рис. 1. Изменение морфологии при контактном режиме сканирования.

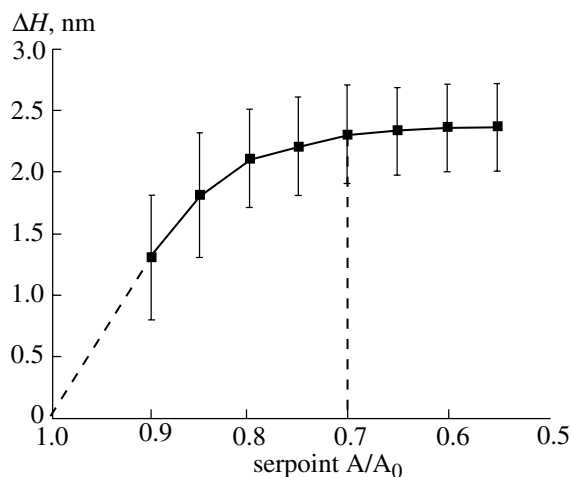


Рис. 2. Зависимость контраста от силового воздействия.

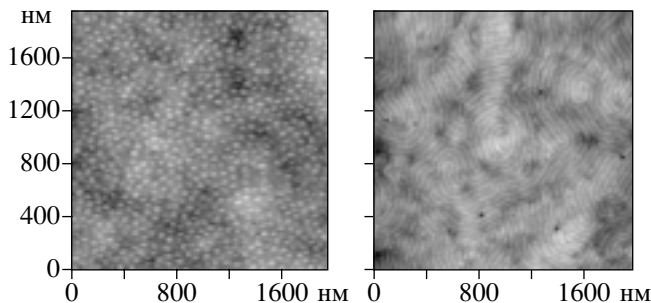


Рис. 3. Морфологии пленок СМАС. Доменная структура (слева) Ламеллярная структура (справа).

ниях обусловлен различными деформациями фаз при одинаковом силовом воздействии иглы на пленки в процессе сканирования. Для выявления параметров сканирования, при которых контраст (разница деформаций ΔH) между фазами максимален, проведено сканирование поверхности образца в резонансном режиме АСМ с различными значениями setpoint- параметра сканирования, обратного по величине силе воздействия зонда на образец. На рис 2. показана полученная зависимость контраста от силового воздействия для пленок $[ПС] : [ПМА] = 1 : 2$. При увеличении силового воздействия контраст

растет и в области $setpoint = 0.70 \pm 0.05$ достигает максимального значения. Дальнейшее увеличение силового воздействия приводит к размытию изображения при длительном сканировании. В качестве оптимального параметра сканирования был выбран $setpoint = 0.70 \pm 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Атомно-силовые изображения тонких пленок СМАС приведены на рис. 3. В пленках $M_n = 75000$, $[ПС] : [ПМА] = 1 : 2$ наблюдается доменная структура микрофазового расслоения. В пленках $M_n = 30000$, $[ПС] : [ПМА] = 1 : 1$ наблюдается ламеллярная структура.

Анализ доменной структуры

Для количественного описания эффекта микрофазового разделения был разработан универсальный алгоритм для подсчета среднего размера доменов. Необходимость его создания возникает в связи с сильным расхождением значений, получаемых различными методиками расчета. На первом этапе для анализа АСМ изображений доменной структуры необходимо исключить неровности поверхности пленки (макрорельеф). Для этого использовалась обработка Фурье спектра изображений. Гармоники низкой частоты, соответствующие макрорельефу обнулялись, а высокой, образующие картину МФР, оставляли без изменений. Для определения размеров доменов следует разделить область снимка на две фазы.

На полученных изображениях фазе полиметилкрилата соответствуют более глубокие (темные) участки, а фазе полистирола более высокие (светлые) области снимка, поэтому мы использовали разделение фаз по высоте. Выбирался уровень, относительно которого все области ниже считались “мягкой” фазой и заменялись нулем высоты, а все области выше соответственно “твердой” и заменялись максимальным уровнем высоты (рис. 4).

Затем, используя встроенную функцию Enum-Features “ФемтоСкан Онлайн”, мы получили массив площадей областей твердой фазы, из которого рассчитали диаметры доменов, в предположении, что они сферические. Построив гистограмму размеров доменов и статистическую кривую нормального распределения, получили средний размер доменов и его дисперсию $d = 25 \pm 10\text{nm}$.

Анализ ламеллярной структуры

При равном содержании фаз наблюдается ламеллярная структура микрофазового разделения, представляющая собой чередование линейных участков, состоящих из различных блоков. Оценить период ламеллярной структуры можно двумя способами. Первый заключается в прямом измерении. Можно рассмотреть поперечное сечение, и рассчитать длину, приходящуюся на один период. Второй способ заключается в использовании Фурье преоб-

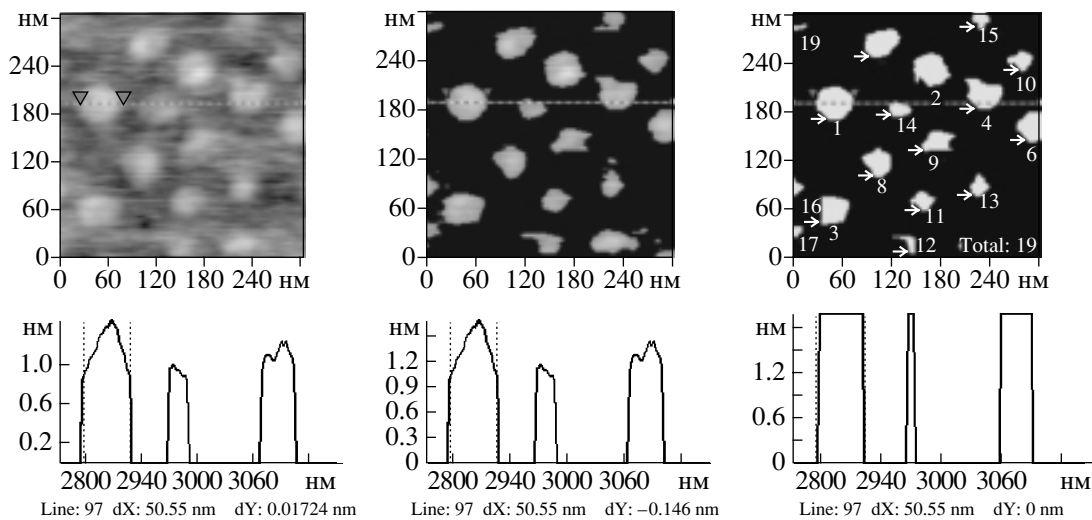


Рис. 4. Иллюстрация метода разделения области снимка на две фазы.

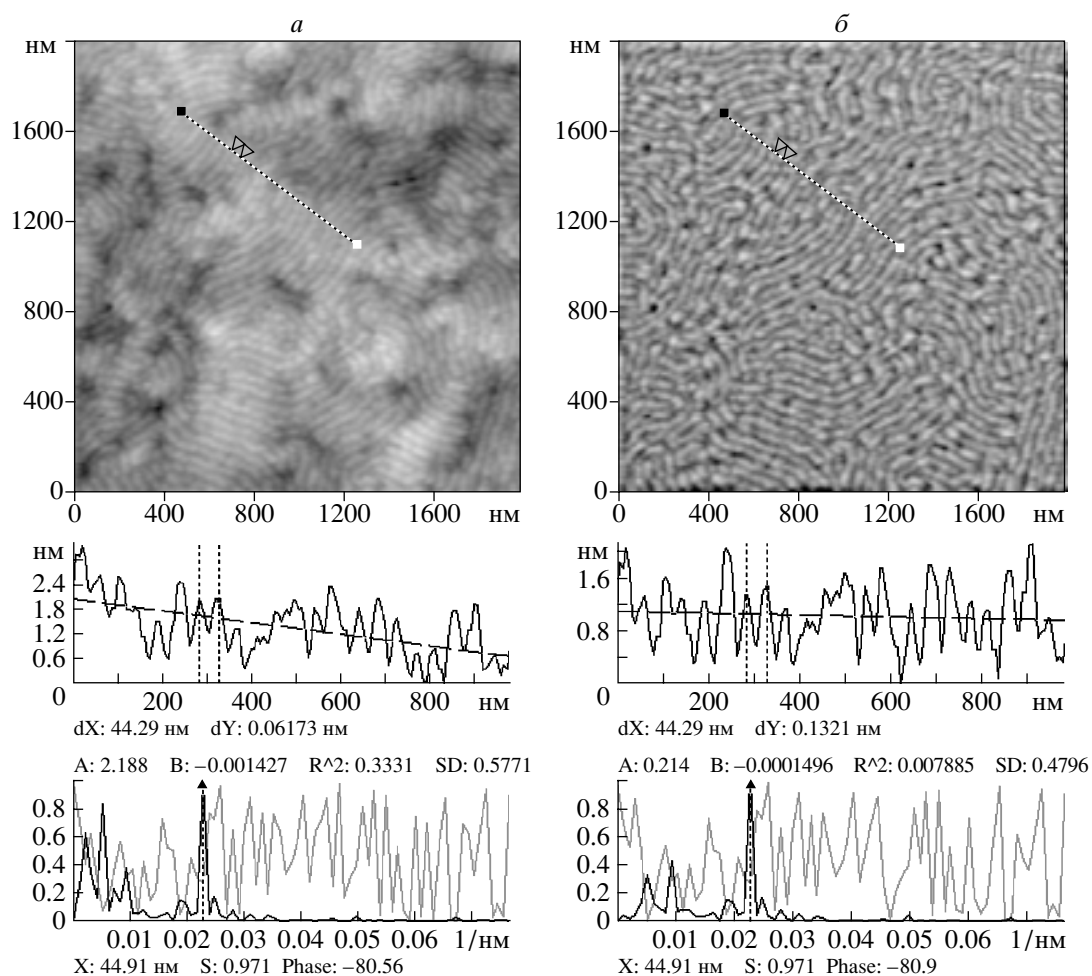


Рис. 5. Ламеллярная структура (а) и поперечное сечение (б) поверхности.

разования. Поперечное сечение представляет собой периодический сигнал. Его быструю осцилляцию образует период ламеллярной структуры, а медлен-

ную – макрорельеф. Таким образом, на Фурье-образе периоду ламеллярной структуры будет соответствовать гармоника с периодом 45 нм (рис. 5).

Описанные в данной работе алгоритмы позволяют получать статистические характеристики исследуемых материалов посредством обработки больших выборок, что позволяет описывать общие свойства исследуемых материалов. Кроме того, алгоритмы анализа АСМ-изображений пленок блок-сополимеров, представленные в данной работе, являются универсальными и могут быть применены для обработки изображений в автоматическом режиме при помощи программного обеспечения, что позволит сильно сократить время получения статистических характеристик исследуемых материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом разработаны и продемонстрированы алгоритмы анализа структуры пленок блок-сополимеров при помощи атомно-силовой микроскопии. Определены средний размер доменов полистирола ([ПС] : [ПМА] = 1 : 2), а также период ла-

меллярной структуры ([ПС] : [ПМА] = 1 : 1) в пленках триблок-сополимера полистирола-полиметил-акрилата-полистирола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hayakawa T., Yokoyama H.* // Langmuir. 2005. V. 21. P. 10288.
2. *Ho R.-M., Tseng W.-H., Fan H.-W. et al.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 9362.
3. *Bal M., Ursache A., Tuominen M.T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 3479.
4. *Darling S.B., Bader S.D.* // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 4189.
5. *Li X., Tian S., Ping Y. et al.* // Langmuir. 2005. V. 21. P. 9393.
6. *Jung J.-M., Kwon K.Y., Ha T.-H. et al.* // Small. 2006. V. 2. P. 1010.
7. *Cohen R.E.* // Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci. 1999. V. 4. P. 587.
8. *Knoll A., Magerle R., Krausch G.* // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 4159.