

На правах рукописи

Меньшиков Евгений Александрович

**АНАЛИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
ПЛЕНОК СОВМЕЩЕННЫМИ МЕТОДАМИ
АТОМНО-СИЛОВОЙ И ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ
МИКРОСКОПИИ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Москва 2009

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
ЯМИНСКИЙ Игорь Владимирович

Официальные
оппоненты: доктор физико-математических наук
ВАСИЛЕВСКАЯ Валентина Владимировна

кандидат физико-математических наук
ЕЖОВ Александр Анатольевич

Ведущая организация: Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

Защита состоится «23» декабря 2009 г. в 16³⁰ на заседании диссертационного совета Д 501.002.01 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, МГУ, физический факультет, ауд. ЮФА

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова МГУ.

Автореферат разослан «23» ноября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.002.01,
кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

За последние годы атомно-силовая микроскопия (АСМ) стала широко распространенным и успешно применяемым инструментом исследования свойств поверхности, о чем свидетельствует постоянный рост публикаций, использующих данный метод анализа. Несмотря на это, большинство исследований методом АСМ носят во многом иллюстративный характер. Вместе с тем для многих разделов современной науки, например, физики полимерных пленок, получение точной информации о геометрических размерах является особенно важным. Для получения достоверных измерительных результатов методом АСМ в нанометровой области необходимым является решение целого ряда технических проблем: проведения калибровки прибора, оценки его шумов и разрешающей способности, а также разработка численных методов анализа АСМ-изображений. Несомненно, актуальным в решении задач высокоточного исследования полимерных пленок может стать совмещение атомно-силовой с другими видами микроскопии в одном приборе. Так, совмещение АСМ и интерференционной микроскопии позволит проводить высокоточное позиционирование зонда, а также калибровку сканера АСМ интерференционными методами.

Основным актуальным аспектом работы является изучение структуры тонких пленок блок-сополимеров, поскольку их использование предоставляет широкие возможности для развития современных технологий. Большой интерес к блок-сополимерным материалам обусловлен явлением микрофазного расслоения (МФР) – самопроизвольным наноструктурированием с образованием индивидуальных упорядоченных фаз, состоящих из мономерных звеньев различной природы. В связи с технологической необходимостью создания наноматериалов с заданной структурой и свойствами, актуальной задачей представляется разработка методики точного определения статистических значений параметров структуры микрофазного расслоения на основании анализа АСМ-изображений.

Несомненно, актуальной задачей является наноструктурирование полимерных пленок, не склонных к самопроизвольному формированию наноструктур. Интерес представляют пленки полиамидов, а также композиционные электропроводящие материалы на их основе, которые благодаря сочетанию своих электрических и механических свойств являются наиболее перспективными для развития некремниевой электроники. В работе рассмотрены актуальные вопросы зависимости структуры получаемого композиционного материала полианилин-найлон-6 от свойств найлоновой матрицы, а так же от условий полимеризации анилина.

Особенно актуальным вопросом работы является возможность формирования наноструктур из проводящих полимеров на диэлектрических полимерных матрицах. Осуществление литографии проводящими полимерами открывает широкие возможности для развития полимерной электроники.

Цель и задачи работы.

Цель настоящей работы состояла в получении новых данных о наноразмерных полимерных структурах. Особое внимание было уделено проведению статистически достоверных исследований. В соответствии с указанной целью работы поставлены следующие задачи:

- Развить способ количественного анализа структуры микрофазного расслоения в тонких пленках блок-сополимеров, визуализируемых с помощью атомно-силовой микроскопии.
- Исследовать тонкие пленки триблок-сополимера полистирол-полиметилакрилат-полистирол при различных относительных концентрациях полистирола и полиметилакрилата.
- Оценить величину параметра Флори-Хаггинса для взаимодействия полистирола и полиметилакрилата.
- Исследовать процессы наноструктурирования в пленках найлона-6 при гидротермической обработке.
- Изучить факторы, влияющие на процессы наноструктурирования в композиционном материале полианилин-найлон-6
- Изучить возможность формирования электрически проводящих наноструктур из полианилина на диэлектрических матрицах найлона-6.

- Развить методику калибровки, определения разрешающей способности и величины эффекта «уширения» атомно-силовых микроскопов.
- Развить совмещенную атомно-силовую интерференционную микроскопию.

Научная новизна диссертации.

В представленной работе впервые разработаны универсальные алгоритмы для анализа АСМ-изображений доменной и ламеллярной структуры пленок блок-сополимеров, позволяющие получать статистические величины структуры микрофазного расслоения на основе обработки больших массивов измерительных данных. Разработаны алгоритмы для автоматической обработки.

Впервые методом АСМ исследованы пленки триблок-сополимера полистирол-полиметилакрилат-полистирол. Показано наличие микрофазного расслоения при различных относительных концентрациях полистирола и полиметилакрилата. Определены значения структурных параметров пленок. Оценена обусловленная геометрическими размерами зонда величина «уширения» фаз, отображаемых на АСМ-изображениях.

Впервые оценена величина параметра Флори-Хаггинса для взаимодействия полистирола и полиметилакрилата

Впервые показаны поверхностные и фазовые изменения в пленках найлона-6 в процессе гидротермической обработки.

Показана зависимость морфологии композиционного материала полианилин-найлон-6 от условий перемешивания реакционной смеси в процессе полимеризации анилина при получении композиционного материала.

Впервые продемонстрирована возможность формирования наноструктур из проводящих полимеров на диэлектрических подложках методом атомно-силовой микроскопии.

Осуществлено объединение атомно-силовой и интерференционной микроскопии, при котором реализовано совмещение интерференционной оптической схемы с оптической системой контроля изгиба кантилевера АСМ. Развита критерий определения разрешающей способности сканирующих зондовых микроскопов.

Практическая значимость.

Предложенный метод количественного анализа структуры микрофазного расслоения может быть востребован в прикладных задачах определения статистических характеристик материалов. Продемонстрированное микрофазное расслоение в пленках полистирол-полиметилакрилат-полистирол может быть использовано для создания нанопроводов, биосенсоров, магнитных носителей информации ультра высокой плотности и т.п. Полученная оценка параметра Флори-Хаггинса может быть использована для теоретических расчетов и математического моделирования систем, содержащих цепи полистирола и полиметилакрилата. Возможность формирования электрически проводящих структур из полианилина на диэлектрических матрицах найлона-6, а также результаты исследований композиционного материала полианилин-найлон-6 представляются ценными для развития полимерной электроники. Представленный в работе совмещенный атомно-силовой интерференционный микроскоп может найти широкое применение в исследовательской лабораторной практике при совмещенных исследованиях на различных пространственных и временных масштабах. Основными областями применения прибора могут быть материаловедение (исследование прозрачных пленок и нанообъектов), биология (исследование клеток, бактерий), исследование поверхностных процессов (комплексообразование, изменение шероховатости), кристаллография (исследование поверхности кристаллов и процессов их роста), метрология. Развитые методики проведения калибровки и определения разрешающей способности АСМ универсальны и могут быть применены для различных видов сканирующих зондовых микроскопов.

Материалы и методы.

Все измерения методами атомно-силовой и интерференционной микроскопии проводили на совмещенном микроскопе, на базе сканирующего зондового микроскопа ФемтоСкан (Центр перспективных технологий, Россия). При АСМ измерениях в контактном режиме сканирования использовали

коммерческие кантилеверы (Mikromasch, Россия) fpC11S с жесткостью 0,03 и 0,1 Н/м, в резонансном режиме - fpN11S с жесткостью 11,5 и 5,3 Н/м.

Электронно-микроскопические исследования выполняли на просвечивающем электронном микроскопе LEO912AB (Zeiss, Германия).

Триблок-сополимеры полистирол-полибутадиен-полистирол (СБС) предоставлены Воронежским филиалом НИИ синтетического каучука (ВНИИСК). [ПС]:[ПБ]=0,85:0,15; $\langle M_w \rangle = 100\ 000$, ММР составляет 1,03÷1,04. Тонкие пленки СБС готовили из 1% раствора полимера в толуоле (ХИММЕД, Россия) методом прямой адсорбции (solvent-casting) на свежесколотой слюде. Толщина пленок задавалась количеством наносимого раствора, контроль толщины проводили интерференционным и атомно-силовым методами совместно. Пленки формировали при различных условиях: быстром испарении растворителя на открытом воздухе (~1 мин.); медленном испарении растворителя в насыщенных парах толуола (~24 час); а также при медленном испарении растворителя в насыщенных парах толуола с последующим отжигом при температуре 110°C в течение 1, 2, 4 часов. Тонкие пленки СБС для ПЭМ готовили из 1% раствора полимера в толуоле. Пленку формировали на поверхности воды и затем снимали на сеточки для электронной микроскопии. Перед исследованием пленки выдерживали в парах тетраоксида осмия (OsO_4) для контрастирования двойной связи полибутадиена.

Триблок-сополимеры полистирол-полиметилакрилат-полистирол (СМАС) получены методом псевдо-живой радикальной полимеризации и предоставлены М.Ю. Заремским (лаборатория полимеризационных процессов кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ). Исследовали четыре серии образцов 1) $M_n = 60\ 000$, [ПС]:[ПМА]=1:5 2) $M_n = 75\ 000$, [ПС]:[ПМА]=1:3 3) $M_n = 75\ 000$, [ПС]:[ПМА]=1:2 4) $M_n = 30\ 000$, [ПС]:[ПМА]=1:1. ММР составляет 1,1÷1,3. Пленки готовили из 1% раствора полимера в хлороформе (ХИММЕД, Россия) методом прямой адсорбции на свежесколотой слюде. Испарение растворителя производили в насыщенных парах хлороформа. Толщину пленок задавали количеством наносимого раствора, контроль толщины проводили интерференционным и атомно-силовым методами совместно.

Пленки нейлона-6 марки ПК-4 (ООО «Капролит», Россия) подвергали гидротермической обработке при 100 °С в течение 30, 60, 90 минут. Толщина пленок 90 мкм.

Для получения композиционного материала полианилин-нейлон-6 пленки нейлона-6 насыщали в 0,38 моль/л водном растворе анилина в течение 5 часов. Абсорбировавшие анилин пленки нейлона-6 погружали в раствор анилина (0,17 моль/л) в 1 М HCl, к которому постепенно добавляли водный раствор персульфата аммония (0,21 моль/л) в 1 М HCl. Готовили две серии образцов с перемешиванием и без перемешивания реакционной смеси в процессе полимеризации. После окончания реакции (60 мин) пленки промывали раствором 1М HCl и сушили на воздухе в течение 24 ч.

Для осуществления литографии пленки нейлона-6 насыщали в течение 5 часов в водном растворе анилин гидрохлорида (0,5 моль/л) в 1М HCl. Острие кантилевера обрабатывали водным раствором персульфата аммония (0,2 моль/л - 0,6 моль/л). При контакте зонда АСМ с насыщенной анилин гидрохлоридом пленкой нейлона-6 полимеризация анилина происходила под действием солянокислого раствора персульфата аммония.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на конференции "Малый полимерный конгресс" (г. Москва, 2005), на Второй Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (г. Санкт-Петербург, 2006), на XIII и XIV Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, Россия, 2006, 2007), на конференциях молодых ученых института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва, 2006, 2007, 2008), на IV Всероссийской Каргинской Конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (г. Москва, 2007), на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2007" (г. Москва, 2007), на Первой, Второй и Третьей Международной конференции «Современные достижения бионаноскопии» (г. Москва, 2007, 2008, 2009), на Международном студенческом исследовательском форуме «International Student

Research Forum” (Омаха, США, 2008), на конференции по полимерным материалам “Polymer Materials” (г. Халле, Германия, 2008), на VI Открытой украинской конференции молодых ученых по высокомолекулярным соединениям “ВМС-2008” (г. Киев, Украина, 2008), на Международном конкурсе научных работ молодых ученых в области нанотехнологий в рамках Международного форума по нанотехнологиям (г. Москва, 2008), на конференции-конкурсе научных работ в области физики студентов и аспирантов Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (г. Москва, 2009)

Личный вклад автора.

Разработка методики совмещения атомно-силовой и интерференционной микроскопии выполнена автором самостоятельно. Все измерения методами атомно-силовой и интерференционной микроскопии, анализ и интерпретация экспериментальных данных проведены автором лично.

Публикации.

Основные результаты диссертации изложены в 34 печатных работах, включая 5 статей в российских журналах, 2 патента, 5 статей в периодических сборниках и 22 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, приложения и списка литературы, включающего 151 наименование. Работа изложена на 130 страницах, содержит 56 рисунков, 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждается актуальность выбранной темы диссертационной работы, определяются её цели и задачи.

В главе 1 приводится обзор литературных данных о методах исследования и объектах. Подробно описываются исследования свойств объектов методами сканирующей зондовой и интерференционной микроскопии.

В разделе 1.1 описываются основные принципы сканирующей зондовой микроскопии, особое внимание уделяется атомно-силовой микроскопии (АСМ)

и анализу АСМ-изображений. Рассматриваются вопросы калибровки и определения разрешающей способности атомно-силовых микроскопов. В разделе 1.2 описываются основные принципы интерференционной микроскопии. Отдельно рассмотрены принципы совмещения интерференционной и атомно-силовой микроскопии, а также достижения в данной области (раздел 1.3).

В разделе 1.4 подробно обсуждаются процессы микрофазного расслоения в тонких пленках блок-сополимеров. Излагается современное положение дел в области исследования пленок блок-сополимеров методами сканирующей зондовой микроскопии. Описываются методы получения и свойства триблок-сополимеров полистирол-полибутадиен-полистирол (СБС) и полистирол-полиметилакрилат-полистирол (СМАС).

В разделе 1.5 рассматриваются принципы создания проводящего композиционного материала полианилин-наylon-6. Подробно обсуждаются основные свойства его составляющих: проводящего полимера - полианилина и полимерной матрицы наylon-6.

В главе 2 приводится подробное описание методики совмещения атомно-силовой и интерференционной микроскопии. Совмещение принципов интерференционной и атомно-силовой микроскопии в одном приборе позволяет скомпенсировать недостатки каждого из методов, а возможность проведения совмещенных исследований на микро- и нано-уровнях предоставляет широкие исследовательские возможности.

В разделе 2.1 формулируются основные принципы совмещения интерференционной и атомно-силовой микроскопии. Основным условием является возможность применения методов как одновременно, так и по отдельности. В последнем случае методы не должны отрицательно влиять друг на друга — приводить к помехам, шумам или снижению чувствительности. В качестве оптимальной интерференционной схемы для совмещения выделяется схема Майкельсона. Описывается схема совмещенного атомно-силового интерференционного микроскопа (АСИМ). В разработанном микроскопе (рис. 1) оптическая система контроля отклонений кантилевера расположена таким образом, чтобы отражение лазерного луча от кантилевера не приводило к

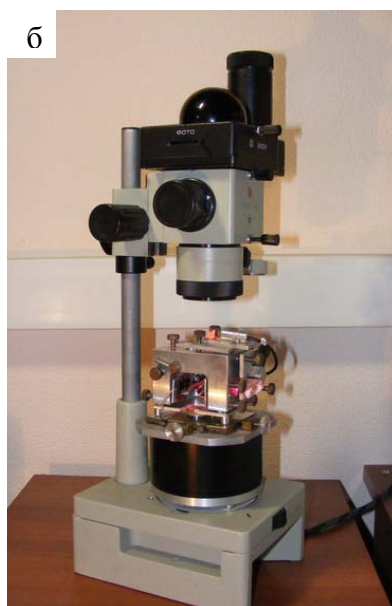
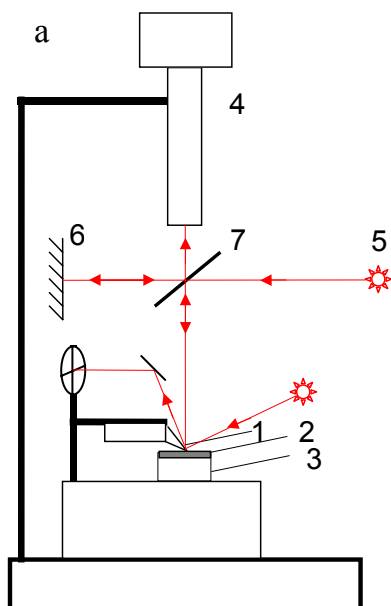


Рис. 1. а) Схема атомно-силового интерференционного микроскопа. 1 - зонд, 2 – образец, 3 - сканер, 4 – система видеонаблюдения, 5 – лазер, 6 – опорное зеркало, 7 – делительная пластина б) изображение совмещенного атомно-силового интерференционного микроскопа

«засветке» оптической интерференционной схемы (раздел 2.2). Совмещение двух оптических осей дало возможность при исследованиях АСИМ использовать традиционные коммерческие кантилеверы, которые обладают лучшей чувствительностью и стабильностью по сравнению с пьезорезистивными кантилеверами, используемыми ранее в совмещенной микроскопии.

В разделе 2.3 приводятся теоретические оценки параметров, возможностей и ограничений атомно-силового интерференционного микроскопа. В разделах 2.4 - 2.5 приводятся экспериментально определенные параметры интерференционной части микроскопа. Они хорошо согласуются с полученными теоретическими оценками параметров. В таблице 1 приведены параметры АСИМ.

Параметры	Атомно-силовая часть АСИМ	Интерференционная часть АСИМ
Разрешающая способность по горизонтали, нм	3	1500
Разрешающая способность по вертикали, нм	0,2	160 20*
Размер кадра, мкм ²	10x10	1600x1200
Максимальное разрешение изображений, пкс ²	512x512	2048x1536
Время получения изображения, с	10 ² – 10 ³	1/15

Таблица 1. Параметры атомно-силового интерференционного микроскопа.

*Значение разрешающей способности АСИМ в режиме модуляции фазового сдвига.

Совмещение принципов АСМ и интерференционной микроскопии в одном приборе дало возможность контролировать толщину пленок блок-сополимера, а также производить высокоточное позиционирование зонда АСМ в области заданной толщины пленок. Дополнительно интерференционная микроскопия использовалась для выбора области заданной шероховатости пленок найлона-6 для осуществления литографии проводящими полимерами.

В главе 3 рассмотрен метод динамической калибровки и определения разрешающей способности микроскопов. Суть метода состоит в использовании пьезокерамического диска (динамического эталона), размещаемого между образцом и сканером микроскопа, для дополнительных достоверно известных смещений образца. Модуляции высоты динамическим эталоном в процессе сканирования закрепленного на нем образца приводят к появлению калибровочных АСМ-изображений (рис. 2). Анализ серии изображений при различных амплитудах модуляции позволяет достоверно определять разрешающую способность микроскопа. Аналогичным образом динамический эталон используется для калибровки атомно-силового микроскопа на малых диапазонах. В разделе 3.1 производится калибровка самого динамического эталона интерференционными методами, определяется его пьезомодуль $d_{33} = 6 \cdot 10^{-10}$ Н/Кл.

В разделах 3.2 - 3.3 приведено описание процедуры калибровки и определения разрешающей способности атомно-силовых микроскопов. Сформулирован критерий определения разрешающей способности. За величину разрешающей способности микроскопа предложено считать такую амплитуду колебаний динамического эталона, при которой среднеквадратичная шероховатость получаемых АСМ-изображений R_q в два раза больше, чем R_q при отсутствии модуляций динамического эталона (среднеквадратичный уровень шумов).

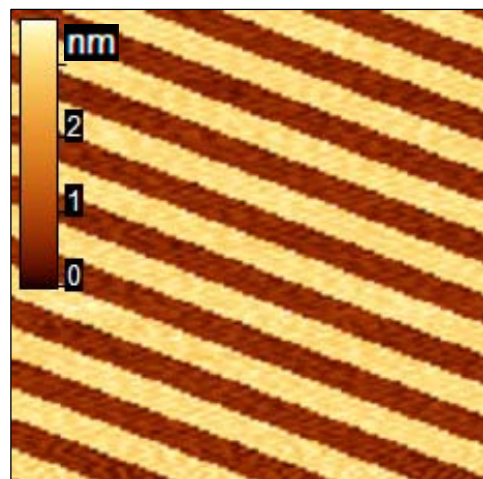


Рис. 2. Калибровочное АСМ-изображение, полученное при $U=4$ В (соответствует перемещению образца на 2,5 нм).

Среднюю шероховатость вычисляли по формуле

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{N-1} (z(x_k, y_l) - \mu)^2}, \quad \text{где} \quad \mu = \frac{1}{N^2} \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{N-1} z(x_k, y_l) - \text{средняя высота.}$$

Полученные значения разрешающей способности атомно-силовой части совмещенного микроскопа приведены в таблице 1.

В главе 4 проводится исследование структуры тонких пленок блок-сополимеров. В разделе 4.1 перечислены исследуемые объекты и способы их приготовления. В разделе 4.2 рассматриваются подходы неразрушающего исследования поверхности пленок методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии. Так, пленки триблок-сополимера полистирол-полибутадиен-полистирол исследовали в контактном режиме сканирования. Установлено, что морфология пленок при большом силовом воздействии зонда на образец в процессе длительного сканирования изменяется незначительно. Показано, что наиболее упорядоченная структура микрофазного расслоения образуется в пленках, сформированных в насыщенных парах растворителя, после отжига в течение 2 часов при температуре 110 °С (рис. 3). На приведенных АСМ-изображениях темные области соответствуют фазе полибутадиена, а светлые – фазе полистирола. Отображение фаз на АСМ-изображениях обусловлено большей деформацией фазы полибутадиена по сравнению с фазой полистирола при одинаковом силовом воздействии зонда АСМ на поверхность

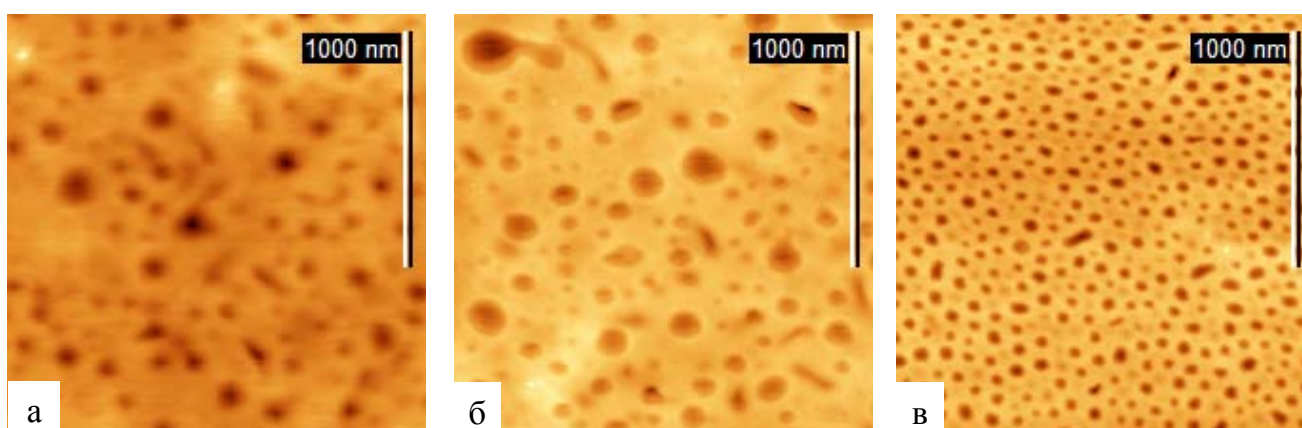


Рис. 3. АСМ-изображения пленок полистирол-полибутадиен-полистирол, полученных при различных условиях: а - быстрое испарение растворителя. б - медленное испарение растворителя в насыщенных парах толуола. в - медленное испарение растворителя с последующим отжигом при температуре 110 °С в течение 2 часов.

пленок. Разность деформаций отображаемых фаз ΔH характеризует контраст получаемых АСМ-изображений.

При исследовании пленок триблок-сополимера полистирол-полиметилакрилат-полистирол в контактном режиме сканирования морфология пленок изменялась. На рис. 4 показано характерное “размазывание” области первичного сканирования размером 5x5 мкм. В резонансном режиме сканирования при малом

силовом воздействии изменения морфологии не наблюдали. Для выявления параметров сканирования, при которых контраст ΔH максимален, проведено

сканирование образцов в резонансном режиме АСМ с различными значениями

параметра сканирования $S=A/A_0$, где A_0 - амплитуда свободных колебаний кантилевера, A – амплитуда колебаний кантилевера

в процессе сканирования. Параметр сканирования S обратно пропорционален

по величине силе воздействия зонда на образец. На рис. 5

приведены зависимости контраста фаз от параметра S для пленок полистирол-полиметилакрилат-

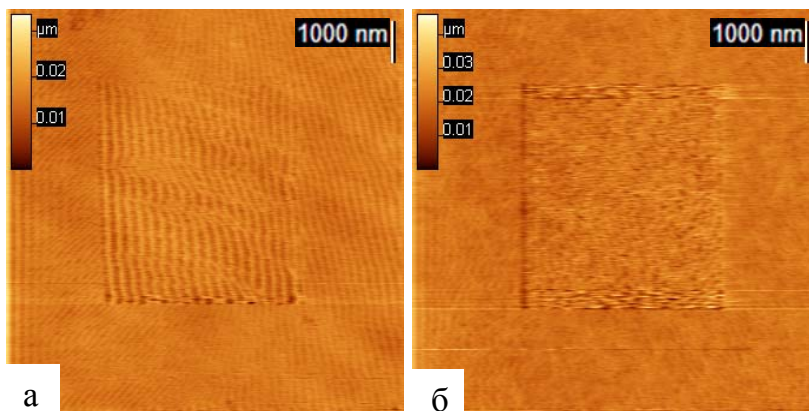


Рис. 4. Изменение морфологии пленок полистирол-полиметилакрилат-полистирол при $[ПС]: [ПМА]=1:2$ (а) и $[ПС]: [ПМА]=1:1$ (б) в контактном режиме сканирования.

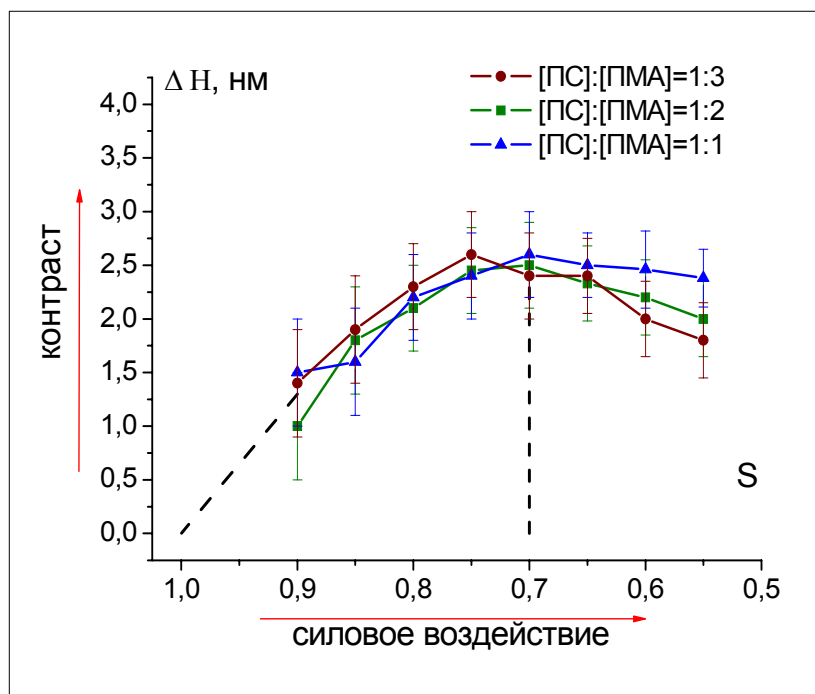


Рис. 5. Зависимость контраста фаз от силового воздействия кантилевера на поверхность пленок полистирол-полиметилакрилат-полистирол в процессе сканирования.

полистирол с различными относительными концентрациями звеньев. При значении параметра $S=1$ зонд не имеет контакта с поверхностью образца, контраст отсутствует. С изменением параметра S от 0,90 до 0,70 контрастность увеличивается в 2 раза. Дальнейшее увеличение силового воздействия в серии образцов $[ПС]:[ПМА]=1:2$ и $1:3$ приводит к “размыванию” их структуры (рис. 6).

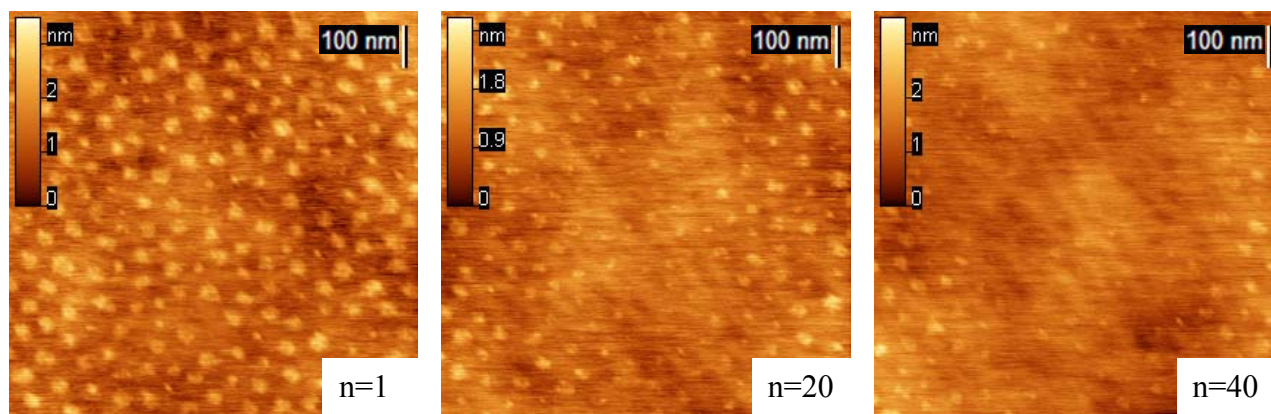


Рис. 6. АСМ-изображения пленок полистирол-полиметилакрилат-полистирол ($[ПС]:[ПМА]=1:2$) в резонансном режиме при параметре сканирования $S=0,6$, где n - номер прохода при длительном сканировании.

Показано, что при относительной концентрации полистирола $[ПС]:[ПМА]=1:5$ формирования доменной структуры не происходит. При увеличении концентрации полистирола ($[ПС]:[ПМА]=1:3$ и $1:2$) в матрице полиметилакрилата формируются домены полибутадиена (рис. 7(а,б)). При относительных концентрациях звеньев $[ПС]:[ПМА]=1:1$ в пленках формируется ламеллярная структура (рис. 7(в)).

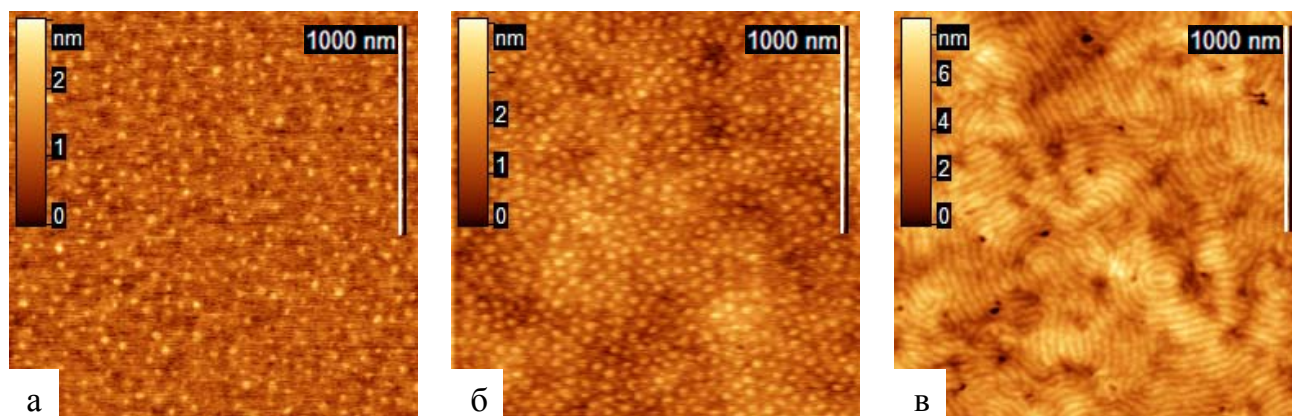


Рис. 7. АСМ-изображения пленок СМАС, полученные в резонансном режиме сканирования. Доменная структура при $[ПС]:[ПМА]=1:3$ (а) и $[ПС]:[ПМА]=1:2$ (б), ламеллярная структура при $[ПС]:[ПМА]=1:1$ (в)

В разделе 4.3 развиты универсальные алгоритмы анализа доменной и ламеллярной структур пленок блок-сополимеров, основанные на обработке большого числа измерений.

При анализе доменной структуры важной характеристикой является средний размер доменов. Предложенная схема анализа доменной структуры на АСМ-изображениях (рис. 8(а)) состоит из нескольких этапов. Первым является устранение неровностей поверхности пленки (макрорельефа) с АСМ-изображений пленок для дальнейшего анализа структуры МФР. Для устранения макрорельефа предложено использовать обработку Фурье-спектра АСМ-изображений. Гармоники низкой частоты, соответствующие макрорельефу обнуляли, а гармоники высокой частоты, образующие картину МФР, оставляли без изменений (рис. 8(б)). Второй этап состоит в разделении области АСМ-изображения на две фазы. Поскольку контраст обусловлен различными деформациями фаз, то предложено использовать выделение фаз на АСМ-изображении по высоте. Выбирали реперный уровень (на полувысоте доменов), относительно которого все области ниже данного уровня считали “мягкой” фазой и их заменяли нулем высоты, а все области выше - твердой фазой, соответственно, и заменяли максимальным уровнем высоты (рис. 8(в)). Для обработки двухфазных изображений использовали статистический анализ. По построенной гистограмме размеров доменов и статистической кривой нормального распределения определяли средний размер доменов и дисперсию (рис. 8(г)). Для обработки ПЭМ-изображений применяли выше описанную

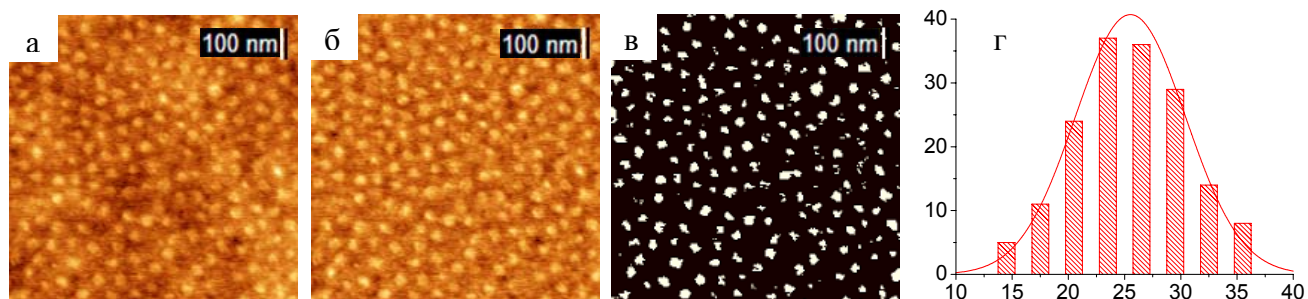


Рис.8. Исходное АСМ-изображение доменной структуры СМАС (а). Выделенная структура микрофазного разделения после устранения макрорельефа (б). Изображение с разделенными фазами.(в) Гистограмма размеров доменов стирола в матрице метилакрилата в пленках СМАС (г)

методику анализа, однако разделение фаз производили по реперному уровню интенсивности.

Основными параметрами ламеллярной структуры являются период D , направление ориентации ламелей и степень их упорядоченности. Определить период ламеллярной структуры можно путем анализа поперечного сечения. Однако при данном подходе возникают трудности с выбором направления сечения перпендикулярного ламелям. Использование двумерного Фурье-образа АСМ-изображений при анализе позволяет избежать подобных трудностей и дает возможность наиболее полно численно охарактеризовать ламеллярную структуру микрофазного расслоения. Радиус дуг определяет период ламеллярной структуры (рис. 9). Ось симметрии, относительно которой расположены дуги, определяет главное направление ориентации ламелей. Для

численной характеристики степени ориентации ламелей предложено ввести параметр упорядоченности $L=D \cdot \pi/\alpha$, где α - угол, ограничивающий дуги на Фурье-образе. Значение величины упорядоченности изменяется в интервале $[D; \infty)$.

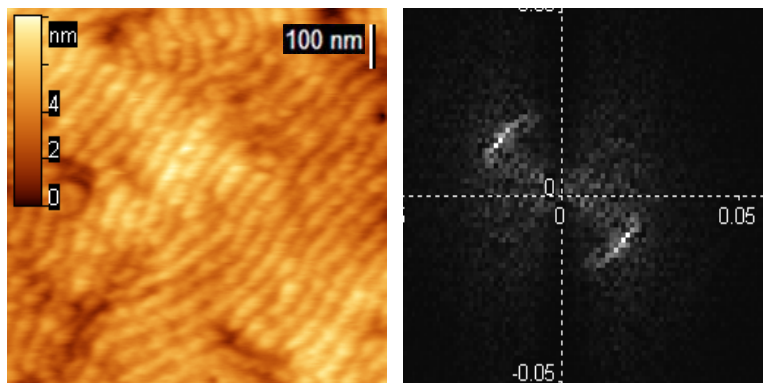


Рис. 9. АСМ-изображение ламеллярной структуры пленок СМАС ([ПС]:[ПМА]=1:1) его Фурье-образ

Раздел 4.4 посвящен теоретическим расчетам структуры микрофазного разделения исследуемых пленок. В первой части раздела рассчитывается размер доменов бутадиена в пленках СБС. Во второй части на основании полученных в разделе 4.3 значений параметров микрофазного расслоения в пленках СМАС (таблица 2) проводится оценка параметра Флори-Хаггинса для взаимодействия

	Среднее значение, нм	Дисперсия, нм
Размер доменов полистирола в пленках СМАС (1:3) d , нм	27	5
Размер доменов полистирола в пленках СМАС (1:2) d , нм	25	5
Период ламеллярной структуры СМАС (1:1) D , нм	45	5

Таблица 2. Структурные параметры пленок СМАС

полистирола и полиметилакрилата который описывается выражением

$$\chi_{ПС/ПМА} = \frac{\varepsilon_{ПС/ПМА} - (\varepsilon_{ПС/ПС} + \varepsilon_{ПМА/ПМА})/2}{k_B T}, \text{ где } \varepsilon_{A/B}, \text{ - энергии контактов звеньев}$$

сорта А и В. Для большинства пар полимеров параметр Флори-Хаггинса положителен, что соответствует эффективному отталкиванию между звеньями А и В. Из теории микрофазного расслоения в пределе сильной сегрегации известно, что период структуры $d \sim a \cdot \chi^{1/6} \cdot N^{2/3}$, где a - длина сегмента Куна полистирола, N - число сегментов. Существенным фактором, который необходимо учитывать при расчете параметра взаимодействия, является влияние геометрического размера зонда на отображаемый размер структуры микрофазного расслоения. Поскольку при исследовании ламеллярной структуры «уширение» твердых ламелей и «заужение» мягких происходит на одну и ту же величину, то оптимальным в вычислениях представляется использование среднего периода ламеллярной структуры. Полученный на основании обработки ламеллярной структуры параметр Флори-Хаггинса составил $\chi_{лам} = 0,07 \pm 0,03$.

Для доменной структуры эффект «уширения» может быть учтен при исследовании серии образцов с различными концентрациями полистирола. Такой подход позволяет составить систему уравнений $d_i - \Delta = A \cdot a \cdot \chi^{1/6} \cdot N_i^{2/3}$ ($i=1,2$), решением которой являются величина уширения размера доменов $\Delta = 9 \pm 1$ нм и параметр Флори-Хаггинса $\chi_{дом} = 0,06 \pm 0,03$.

В разделе 4.5 обсуждаются данные, полученные на основании анализа АСМ-, ПЭМ-изображений и теоретических расчетов. В таблице 3 приведены значения размера и дисперсии доменов полибутадиена в пленках СБС. Показано, что теоретически посчитанные значения хорошо согласуются с данными ПЭМ. В свою очередь значения, полученные на основании анализа

	АСМ	ПЭМ	Теория
Средний размер доменов, нм	23	32	31
Дисперсия, нм	11	8	-

Таблица 3. Сравнительная таблица среднего размера доменов полибутадиена в пленках СБС.

АСМ-изображений, имеют заниженное среднее значение и увеличенную дисперсию, что обусловлено геометрическими размерами зонда, а так же различным отображением равных по размеру доменов, расположенных на различных расстояниях от поверхности пленок.

В главе 5 приводятся экспериментальные результаты по исследованию процессов наноструктурирования в пленках нейлона-6 и композиционном материале полианилин-нейлон-6. Описывается методика формирования наноструктур из полианилина на нейлоновых матрицах.

В разделе 5.1 перечислены используемые вещества. Раздел 5.2 посвящен исследованию изменений, происходящих в пленках нейлона-6, при гидротермической модификации при температуре 100°C. Показано, что в процессе гидротермической обработки происходит формирование развитой поверхности пленок, сопровождающееся увеличением площади поверхности. Зависимость прироста площади пленок нейлона-6 от времени модификации приведена на рис 10 .

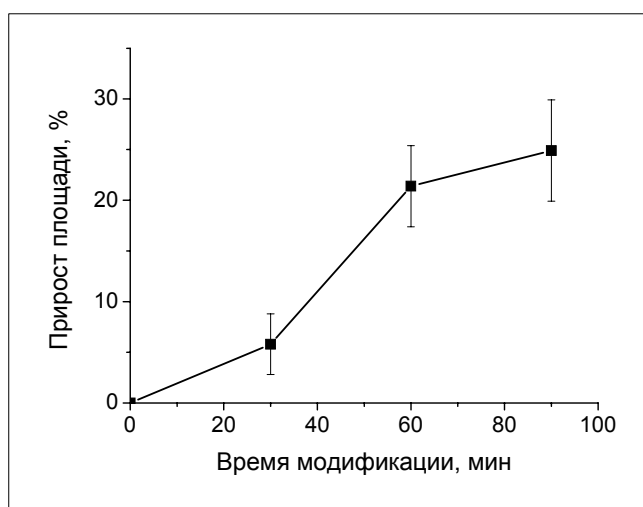


Рис. 10. Зависимость прироста площади пленок нейлона от времени гидротермической обработки.

Помимо морфологических изменений исследованы фазовые превращения, происходящие в пленках нейлона-6 при гидротермической обработке. На рис. 11 показаны фазовые АСМ-изображения при различных временах модификации. Кристаллическим областям пленок соответствуют светлые области АСМ - изображений, темные - аморфным. Степень кристалличности немодифицированных пленок нейлона-6 составляла 28%, что было принято за реперный уровень при выделении аморфных и кристаллических фаз на АСМ-изображениях. На основании анализа полученных фазовых распределений показано, что степень кристалличности пленок увеличивается на 10 - 22% в зависимости от времени модификации. Установлено, что аморфные области становятся более диспергированными при увеличении времени модификации.

Такое поведение может быть объяснено тем, что увеличение температуры, а также действие воды как пластификатора нейлона-6 существенно увеличивают подвижность макромолекул, что позволяет формировать наиболее равновесные фазовые распределения за короткие промежутки времени.

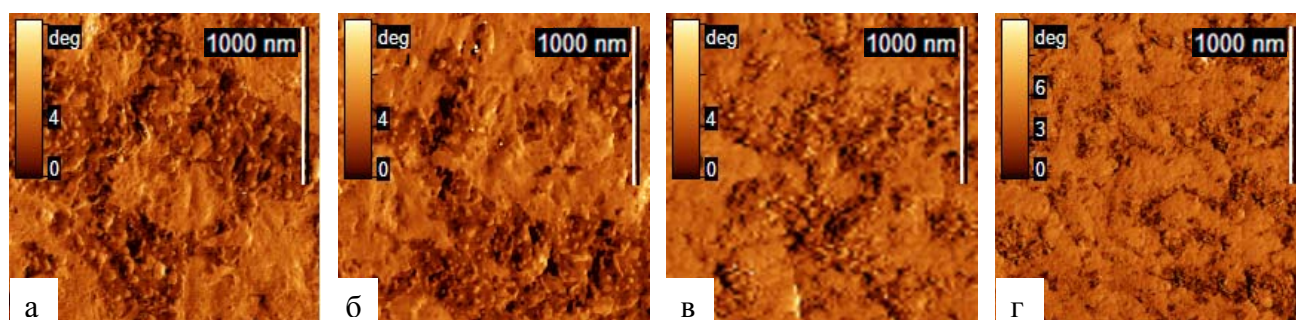


Рис. 11. Фазовые АСМ-изображения пленок нейлона-6 без гидротермической модификации (а) и нейлона-6, подвергнутого гидротермической модификации при температуре 100°C в течение 30(б), 60 (в), 90(г) минут.

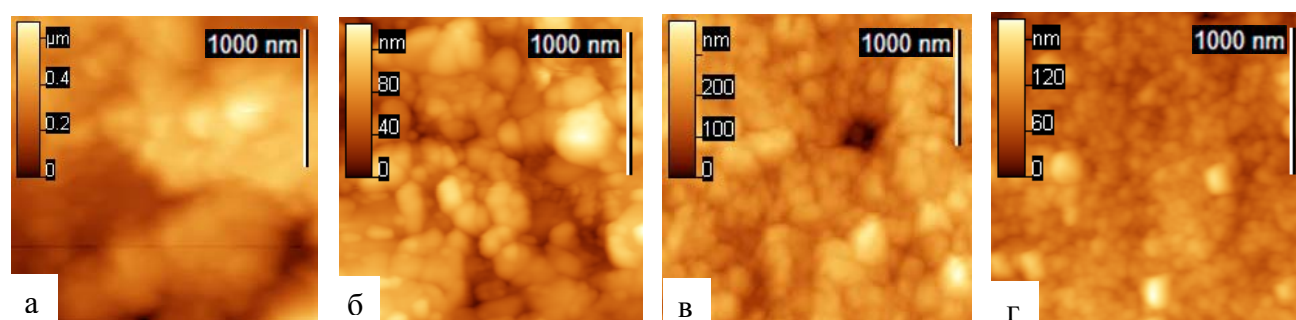


Рис. 12. АСМ-изображения поверхности полианилин-нейлон-6 на основе немодифицированного нейлона-6 (а) и нейлона, подвергнутого гидротермической обработке в течение 30(б), 60 (в), 90(г) минут [1].

Пленки нейлона-6 используются в качестве матриц для создания композиционных электропроводящих материалов. Из литературных данных [1] известно, что морфология поверхности композиционного материала полианилин-нейлон-6 сильно зависит от времени гидротермической модификации матрицы нейлона-6. Размер частиц полианилина в композиционном материале уменьшается с ростом времени модификации матрицы нейлона-6 (рис. 12). Дополнительным объяснением данной зависимости может служить показанное нами явление диспергирования аморфных областей, обладающих большей абсорбционной способностью, на поверхности пленок-нейлона-6. Это приводит к более равномерному

[1] И.П. Меньшикова, О.А. Пышкина, К. Levon, В.Г. Сергеев. Влияние размера частиц на свойства композиционного материала полианилин-нейлон-6 // Коллоидный журнал. - 2009, - Т 71, - №2, - С. 243-248

распределению сорбированного анилина на матрице. Таким образом, наноструктурирование матрицы нейлона-6 приводит к наноструктурированию композиционного материала на его основе – полианилин-нейлон-6.

Структура композиционного материала полианилин-нейлон-6 может также задаваться условиями полимеризации анилина на нейлоновых матрицах. Исследовано влияние перемешивания реакционной смеси при полимеризации анилина на структуру композиционного материала полианилин-нейлон-6. На рис. 13 приведены трехмерные АСМ-изображения поверхностей пленок в отсутствие перемешивания реакционной смеси в процессе полимеризации анилина (рис. 13(а)) и при ее перемешивании рис. 13(б)).

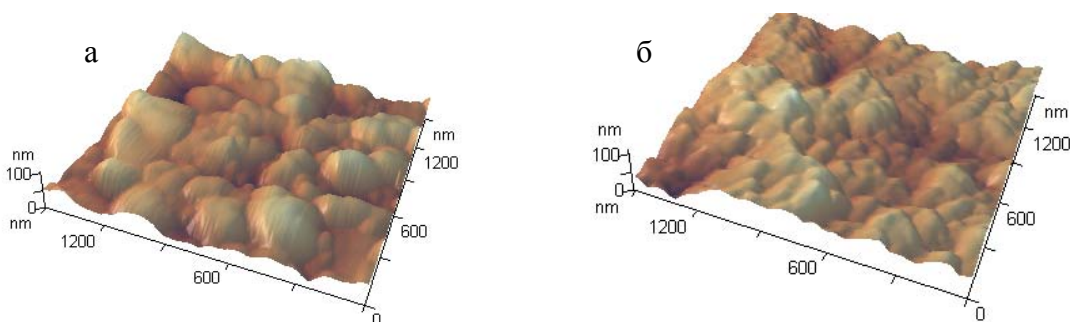


Рис. 13. Трехмерные АСМ-изображения композиционного материала полианилин-нейлон-6, полученного без перемешивания (а) и с перемешиванием реакционной смеси в процессе полимеризации (б).

Использование перемешивания в процессе полимеризации анилина приводит к уменьшению размера частиц полианилина с 400 нм до 200 нм и значительному уменьшению среднеквадратичной шероховатости поверхности с 85 нм до 35 нм. Уменьшение размера частиц полианилина может быть объяснено увеличением числа зародышей в процессе перемешивания реакционной смеси. Показано, что условие перемешивания реакционной смеси при полимеризации анилина оказывает существенное влияние на морфологию образующегося композиционного материала полианилин-нейлон-6, что позволяет заранее задавать необходимую площадь реакционной поверхности.

В разделе 5.3 рассматривается возможность формирования наноструктур из проводящих полимеров на диэлектрических полимерных матрицах. Предложенная методика литографии заключается в насыщении матрицы мономером проводящего полимера с последующей полимеризацией под действием инициатора, наносимого с помощью зонда

атомно-силового микроскопа. Возможность реализации предложенной методики продемонстрирована на примере полианилина и матрицы найлон-6. При контакте зонда АСМ, покрытого персульфатом аммония, с насыщенной анилином пленкой найлона-6 полимеризация анилина происходит в области контакта (рис. 14(а)). Показано, что изменение концентрации персульфата аммония не влияет на размер частицы полианилина (200 ± 50 нм), однако существенно меняет время ее образования. Увеличение концентрации персульфата аммония в растворе с 0,2 моль/л до 0,6 моль/л уменьшает время полимеризации с нескольких часов до минут. Показана возможность осуществления литографии проводящими полимерами при движении кантилевера вдоль заданных траекторий. На рис. 14 (б, в) приведены изображения квадратной и линейной области литографии. Важной особенностью предложенного способа осуществления литографии является возможность сорбции матрицей найлона-6 мономеров анилина, поскольку в процессе полимеризации участвует анилин, сорбированный в матрице. По завершении литографии непрореагировавший анилин может быть удален промыванием пленок в воде. Продемонстрированная возможность формирования электрически проводящих структур из полианилина на диэлектрических матрицах найлона-6 будет полезной для развития полимерной электроники.

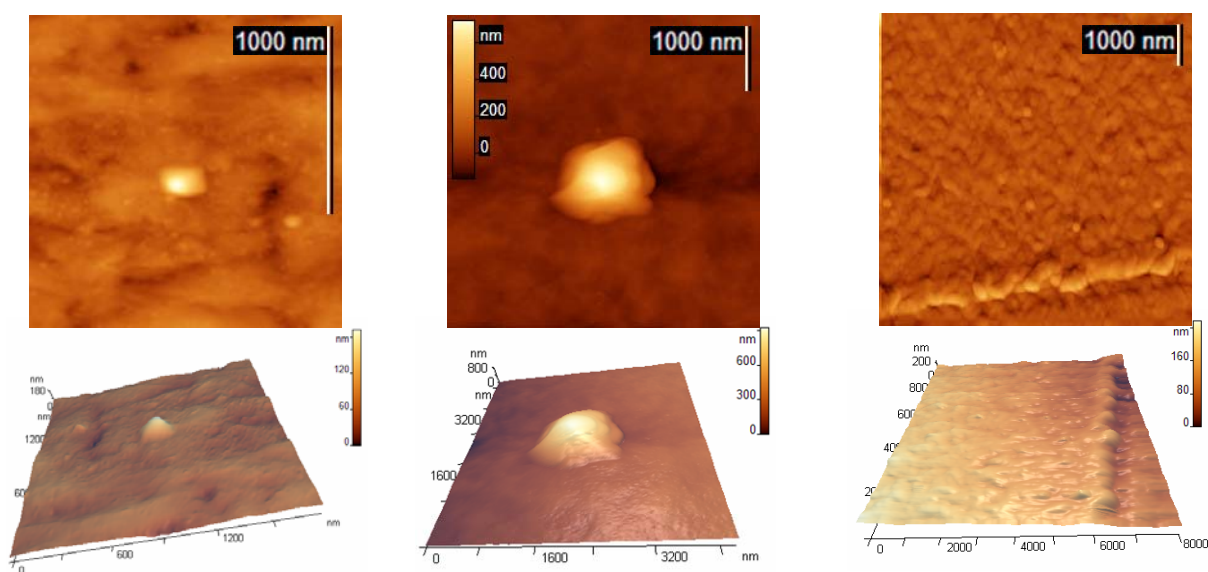


Рис. 14. АСМ-изображения литографии полианилином на матрицах найлона-6. Точечная литография (а), прямоугольная область литографии (б) линейная область литографии (в,г).

Выводы

1. Развита совмещенная атомно-силовая интерференционная микроскопия. Предложена схема совмещения интерференционной оптической схемы с оптической системой контроля отклонения кантилевера микроскопа.
2. Предложен метод получения статистических значений величин, характеризующих структуру микрофазного расслоения в тонких пленках блок-сополимеров, визуализируемую с помощью атомно-силовой микроскопии.
 - а. Для сферической доменной структуры развита процедура корректного получения статистического размера доменов на основе разделения фаз на АСМ-изображениях по высоте и статистического анализа.
 - б. Для ламеллярной структуры развита процедура получения периода структуры, направления и степени ее упорядоченности на основании двумерного Фурье-образа.
3. Впервые показано наличие микрофазного расслоения в пленках триблок-сополимера полистирол-полиметилакрилат-полистирол при концентрациях полистирола [ПС]:[ПМА]=1:1; 1:2; 1:3, а также отсутствие расслоения при [ПС]:[ПМА]=1:5. Наблюдавшиеся структуры микрофазного расслоения охарактеризованы количественно.
4. Впервые проведена оценка параметра Флори-Хаггинса для взаимодействия полистирола и полиметилакрилата.
5. Впервые показано явление диспергирования аморфных областей на поверхности пленок нейлона-6 в процессе гидротермической обработки, сопровождающееся увеличением площади их поверхности.
6. Впервые показана возможность осуществления полимеризации анилина при локальном добавлении инициатора с помощью кантилевера АСМ. Показана возможность формирования структур из полианилина на матрицах нейлона-6 заданной формы.

Список публикаций по теме диссертации

1. Е.А. Меньшиков, А.В. Большакова, О.И. Виноградова, И.В. Яминский, Определение параметра Флори-Хаггинса для пары полимерных звеньев на основании данных атомно-силовой микроскопии тонких пленок блок-сополимеров // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45. – № 3. – С. 277-281.
2. И.П. Меньшикова, О.А. Пышкина, Е.А. Меньшиков, Э.Н. Насыбулин, К.А. Милакин, К. Levon, В.Г. Сергеев, Структура и свойства композиционных материалов на основе полианилина и нейлона-6 // Высокомолекулярные соединения. – 2009. – Т. 51. – № 6. – С. 1008-1014.
3. Е.А. Меньшиков, А.В. Большакова, О.И. Виноградова, И.В. Яминский, Методы анализа АСМ-изображений тонких пленок блок-сополимеров // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45. – № 1. – С. 108-111.
4. Е.А. Меньшиков, А.В. Большакова, И.В. Яминский, Анализ структуры пленок блок-сополимеров методом атомно-силовой микроскопии // Вестник Московского Университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2009. – № 2. – С. 58-63.
5. Патент - 78575 РФ, МПК G01N21/01 (2006.01) Сканирующий зондовый микроскоп / Е.А. Меньшиков, Д.Ю. Гаврилко, Л.Н. Рашкович, А.А. Чернов, О.А. Шустин, И.В. Яминский; ООО НПП "Центр перспективных технологий".- N 2008116294/22; Заяв. 28.04.2008; Опубл. 27.11.2008, Бюл. N 33.
6. Патент РФ, МПК G02B21/00 (2006.01) Способ настройки сканирующего зондового микроскопа и сканирующий зондовый микроскоп для его осуществления/ Е.А. Меньшиков, Д.Ю. Гаврилко, Л.Н. Рашкович, А.А. Чернов, О.А. Шустин, И.В. Яминский; ООО НПП "Центр перспективных технологий".- N 2008116296/28; Заяв. 28.04.2008;
7. Е.А. Меньшиков, И.В. Яминский, Атомно-силовой интерференционный микроскоп // Наноиндустрия. – 2009. – №1. – С. 26-28.
8. Е.А. Меньшиков, И.П. Меньшикова, А.В. Большакова, И.В. Яминский, В.Г. Сергеев, Влияние условий полимеризации на морфологию композиционного материала полианилин-нейлон-6 // Сборник статей "Структура и динамика молекулярных систем". – 2007. – Вып. 1. – С. 182-185.
9. И.П. Меньшикова, Е.А. Меньшиков, В.Г. Сергеев, Реакционная способность композиционного материала полианилин-нейлон-6 в зависимости от размеров глобул полианилина // Сборник статей "Структура и динамика молекулярных систем". – 2007. – Вып. 1. – С. 190-193.
10. Е.А. Меньшиков, О.В. Борисова, А.В. Большакова, М.Ю. Заремский, Н.И. Никонорова, Анализ структуры пленок блок-сополимеров полистирол-полиметилакрилат-полистирол методом атомно-силовой микроскопии // Сборник статей "Структура и динамика молекулярных систем". Уфа. – 2006. – Вып. 13. – Т. 1. – С. 20-25.
11. М.Ю. Заремский, О.В. Борисова, Е.С. Гарина, Е.А. Меньшиков, А.В. Большакова, Н.И. Никонорова, Синтез, характеристика и структура блок-

- сополимеров, полученных с использованием макронитроксидов // Пластмассы со специальными свойствами. Межвузовский сборник научных трудов. СПб., СПбГТИ(ТУ). – 2006. – С. 48-52.
12. А.А. Варганова, Е.А. Меньшиков, Е.В. Семёнова, А.С. Филонов, А.В. Большакова, Никонорова Н.И., И.В. Яминский, Комплексный анализ структуры пленок блок-сополимеров современными микроскопическими методами // Сборник научных трудов. “Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение”. Тверь. – 2006. – Вып. 12. – С. 7-12.
 13. Е.А. Меньшиков, Атомно-силовая интерференционная микроскопия // Третья Международная конференция “Современные достижения бионаноскопии” конференции. Москва. – 2009. – С. 36-37.
 14. Е.А. Меньшиков, И.В. Яминский, Атомно-силовой интерференционный микроскоп // Приложение к журналу “Физическое образование в вузах”. – 2009. – Т. 15, – № 1, – С. 35-36.
 15. Е.А. Меньшиков, И.В. Яминский, Атомно-силовой интерференционный микроскоп // Сборник тезисов докладов Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. Первый Международный форум по нанотехнологиям. – 2009. – С. 96.
 16. Е.А. Меньшиков, О.И. Виноградова, И.В. Яминский, Атомно-силовая интерференционная микроскопия // Конференция молодых ученых секции ученого совета ИФХЭ РАН «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем – 2008». Москва. – 2008. – С. 31.
 17. Е.А. Menshikov, A.V. Bolshakova, I.V. Yaminsky, Comparative analysis of nanostructured triblock copolymer films // Book of Abstracts. VI Open Ukrainian Conference of Young Scientists on Polymer Science “VMS-2008”, Kyiv, Ukraine. – 2008. – P. 47.
 18. Е.А. Menshikov, A.V. Bolshakova, I.V. Yaminsky, Comparative analysis of nanostructured triblock copolymer films // Polymer Materials. Halle/Saale, Germany. – 2008. – P. 95.
 19. Е.А. Меньшиков, Атомно-силовая интерференционная микроскопия // Вторая Международная конференция “Современные достижения бионаноскопии”. Москва. – 2008. – С. 37.
 20. Е.А. Меньшиков, А.В. Большакова, И.В. Яминский, Методика изучения синтетических и биополимеров // Вторая Международная конференция “Современные достижения бионаноскопии”. Москва. – 2008. – С. 38.
 21. Е.А. Menshikov, A.V. Bolshakova, I.V. Yaminsky, Comparative analysis of nanostructured triblock copolymer films // The Polymer Processing Society 24th Annual Meeting. Salerno, Italy. – 2008. – P. 74.
 22. Е.А. Menshikov, A.V. Bolshakova, I.V. Yaminsky, Comparative analysis of nanostructured triblock copolymer films // International Student Research Forum. Omaha. USA. – 2008. – P. 72
 23. А.В. Большакова, Е.А. Меньшиков, А.А. Варганова, Сканирующая зондовая микроскопия блок-сополимеров // Третья Санкт-Петербургская Конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». СПб. – 2007. – С. 80.

24. Е.А. Меньшиков, А.В. Большакова, О.И. Виноградова, И.В. Яминский, Анализ структуры пленок блок-сополимеров методом атомно-силовой микроскопии // Конференция молодых ученых секции ученого совета ИФХЭ РАН «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем – 2007». Москва. – 2007. – С. 21.
25. Е.А. Меньшиков, А.В. Большакова, М.Ю. Заремский, И.В. Яминский, Анализ структуры пленок блок-сополимеров методом атомно-силовой микроскопии // XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик, Россия. – 2007. – С. 145.
26. Е.А. Меньшиков, А.В. Большакова, Методика изучения синтетических и биополимеров // Первая Всероссийская конференция “Современные достижения бионаноскопии”. Москва. – 2007. – С. 36.
27. Е.А. Меньшиков, А.А. Варганова, Анализ структуры пленок блок-сополимеров современными микроскопическими методами // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2007". Москва. – 2007. – С. 41.
28. М.Ю. Заремский, А.В. Большакова, О.В. Борисова, Е.А. Меньшиков, А.А. Коссов, А.Л. Резниченко, Л.А. Казарин, А.В. Плуталова, Контролируемый синтез сополимеров с использованием нитроксидов и их структура. // IV Всероссийская Каргинская Конференция «Наука о полимерах 21-му веку». Москва. – 2007. – Т. 2. – С. 63.
29. Е.А. Меньшиков, А.В. Большакова, И.В. Яминский, Анализ структуры пленок блок-сополимеров современными микроскопическими методами // Конференция молодых ученых секции ученого совета ИФХЭ РАН «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем – 2006». Москва. – 2006. – С. 14.
30. A.V. Bolshakova, E.A. Menshikov, O.V. Borisova, M. Yu. Zaremsky, A.S. Filonov, N.I. Nikonorova, Structural Analysis of three-Block Copolymer Thin Films by means of Atomic Force Microscopy // Trends in Nanoscience. Kloster Irsee, Germany. – 2007. – P. 68.
31. A.V. Bolshakova, E.A. Menshikov, A.A. Varganova, N.I. Nikonorova, I.V. Yaminsky, Force mapping analysis of polymers // Polymer Materials. Halle/Saale, Germany. – 2006. – P. 95.
32. Е.А. Меньшиков, О.В. Борисова, А.В. Большакова, М.Ю. Заремский, Н.И. Никонорова, Анализ структуры пленок блок-сополимеров полистирол-полиметилакрилат-полистирол методом атомно-силовой микроскопии // XIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик, Россия. – 2006. – С. 20.
33. Е.А. Меньшиков, А.А. Варганова, А.В. Большакова, Использование резонансного режима атомно-силового микроскопа для изучения блок-сополимеров // Вторая Санкт-Петербургская Конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». СПб. – 2006. – С. 17.
34. Е.А. Меньшиков, А.А. Варганова, А.В. Большакова, Изучение процессов микрофазового разделения компонентов в блок-сополимере методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии // Малый полимерный конгресс. Москва. – 2005. – С. 106.