

УДК 541.64:539.3

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2004 г. А. В. Больщакова\*, И. А. Голутвин\*\*, Н. С. Насикан\*\*, И. В. Яминский\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

\*\*Федеральное государственное унитарное предприятие  
“Государственный научный центр Российской Федерации  
Институт теоретической и экспериментальной физики”  
117218 Москва, ул. Б. Черемушкинская, 25

Поступила в редакцию 11.12.2003 г.  
Принята в печать 13.04.2004 г.

Предложена аппаратная методика определения двумерных карт локального модуля Юнга и силы адгезии поверхности полимера с помощью атомно-силовой микроскопии. Приведены данные по поверхностным свойствам наноструктурированного полимера – триблок-сополимера стирол–бутадиен–стирол. Обсуждены вопросы калибровки предложенного метода.

### ВВЕДЕНИЕ

Современные коммерческие зондовые микроскопы имеют все необходимое для всестороннего изучения поверхности материалов. В частности, они обладают высоким пространственным разрешением, вплоть до атомного на атомно-гладких поверхностях (слюда, кремний, графит), позволяют изучать образцы как на воздухе, так и в жидких средах, дают возможность исследовать механические свойства поверхности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

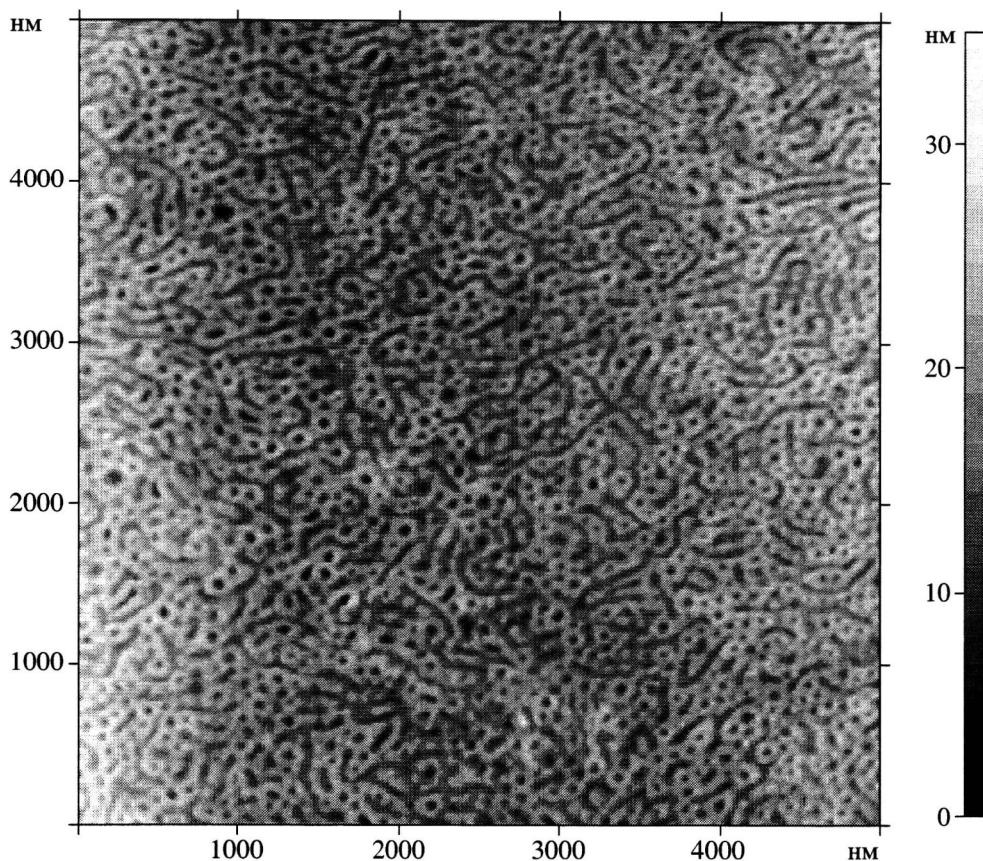
#### *Материалы и методы*

Атомно-силовую микроскопию (АСМ) осуществляли на коммерческом сканирующем зондовом микроскопе Nanoscope IIIa (Digital Instruments, USA, Santa Barbara). Для снятия силовых кривых и для работы в режиме постоянного контакта использовали треугольные зонды Olympus OMCL-TR400PSA-1 (радиус кривизны зондирующего острия менее 20 нм, длина кантилевера 200 мкм, жесткость 0.08 Н/м, материал зонда – нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и зонды фирмы “Veeco” из нитрида кремния с жесткостью 0.06 Н/м. Для режима прерывистого контакта

применяли кремниевые зонды фирмы “NanoWorld” с резонансной частотой 300 кГц и зонды NSC11 производства фирмы “MikroMasch” (Таллинн, Эстония) с покрытием из нитрида кремния, с резонансной частотой 330 кГц. Данные обрабатывали при помощи программного обеспечения Digital Instruments, программы “ФемтоСкан Онлайн” (Научно-производственное предприятие “Центр перспективных технологий”) [1] и программы NanoScale Explorer (разработка Института теоретической и экспериментальной физики), предназначеннной для анализа механических свойств объектов. Для построения карт упругих характеристик поверхности снимали массив данных, состоящий из  $64 \times 64$  силовых кривых, каждая из которых содержала 64 точки.

Объектом исследования служил триблок-сополимер стирол–бутадиен–стирол с  $M_w = 1 \times 10^5$  и коэффициентом полидисперсности 1.03–1.04, полученный анионной полимеризацией по механизму “живых” цепей. В качестве образцов для зондовой микроскопии готовили пленки из 4%-ного раствора сополимера в толуоле на поверхности свежего скола слюды. Испарение растворителя происходило при комнатной температуре, что способствовало четкому микрофазовому разделению (рис. 1).

E-mail: yaminsky@nanoscopy.org (Яминский Игорь Влади-мирович), igolutvi@itep.ru (Голутвин Игорь Андреевич).



**Рис. 1.** Микрофазовое разделение в блок-сополимере. Изображение получено с помощью атомно-силового микроскопа.

#### Силовые кривые АСМ

В АСМ поверхность образца сканируется острым зондом (радиус кривизны менее 20 нм), закрепленным на конце кантилевера, который представляет собой упругую балку длиной 100–200 мкм. Во время сканирования сила, действующая на зонд со стороны образца, определяется по закону Гука  $F = kX$ , где  $k$  – жесткость кантилевера, а  $X$  – изгиб балки [2]. Силовая кривая АСМ представляет собой зависимость изгиба балки  $X$  от расстояния между кантилевером и поверхностью образца  $Z$ , построенную для заданной точки поверхности при заданной максимальной силе давления (рис. 2а). Исходя из этой зависимости, можно установить силу, которая необходима для деформации образца на заданную величину, и определить упругие характеристики поверхности. Впервые силовые кривые были использованы для изучения механических свойств молекул лизоцима [3]. Кроме того, с помощью таких кривых были исследованы декстроза [4], политетрафторэтилен [5] и ряд других полимеров [6, 7].

Метод силовых кривых имеет некоторые ограничения. В АСМ нельзя непосредственно измерять расстояние между образцом и зондом, и 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 обусловлено тем, что зонд чувствует лежащую под образцом поверхность подложки [8].

Если построить силовые кривые для каждой точки поверхности, то можно получить карту распределения механических характеристик по поверхности образца. Входной информацией при построении таких карт является массив данных, в котором последовательно записаны силовые кривые для различных точек анализируемого участка поверхности. Программное обеспечение NanoScale Explorer позволяет работать с такими

массивами и графически интерпретировать результаты.

При построении силовых кривых обычно получают зависимость изгиба кантileвера  $\Delta Z_c$  от положения образца по отношению к зонду  $\Delta Z_p$  (рис. 2а). Для анализа механических характеристик более удобно перейти к зависимости  $\Delta Z_c$  от величины  $D = \Delta Z_p - \Delta Z_c$  (рис. 2б). В том случае, когда материал образца гораздо мягче, чем материал зонда,  $D$  будет описывать деформацию образца под воздействием зонда. Площадь под кривой  $\Delta Z_c(D)$  представляет собой работу  $A$ , которую совершает система при деформации образца.

Если считать, что деформация образца при заданной силе давления на него является упругой, то для нахождения локального модуля Юнга можно использовать модель Герца [9, 10], описывающую механический контакт двух сферических объектов. Согласно этой модели, зависимость силы, действующей на образец, от деформации образца имеет вид

$$F = B\sqrt{D^3} \quad (1)$$

Здесь  $F = k\Delta Z_c$ , а

$$B = \frac{1}{\left(\frac{31-\sigma_3^2}{4E}\right)\sqrt{R_3}},$$

где  $E$  – локальный модуль Юнга,  $R_3$  – радиус кривизны зонда,  $\sigma_3$  – коэффициент Пуассона для зонда. Аппроксимация силовой кривой, снятой в данной точке, зависимостью вида (1) методом наименьших квадратов позволяет определить отношение  $B/k$  и найти величину  $E$ . Таким образом, абсолютный модуль Юнга вычисляется из силовой кривой в рамках модели упругости Герца. В большинстве случаев, однако, совершенно не обязательно знать абсолютные значения модуля упругости, а достаточно иметь информацию об относительных характеристиках, например распределении модуля по поверхности. Такой метод называется “силовым картированием” поверхности образца.

Карта распределения величины  $A$  по поверхности может быть использована для сравнения упругих характеристик различных участков поверхности. Действительно, работа, совершаемая

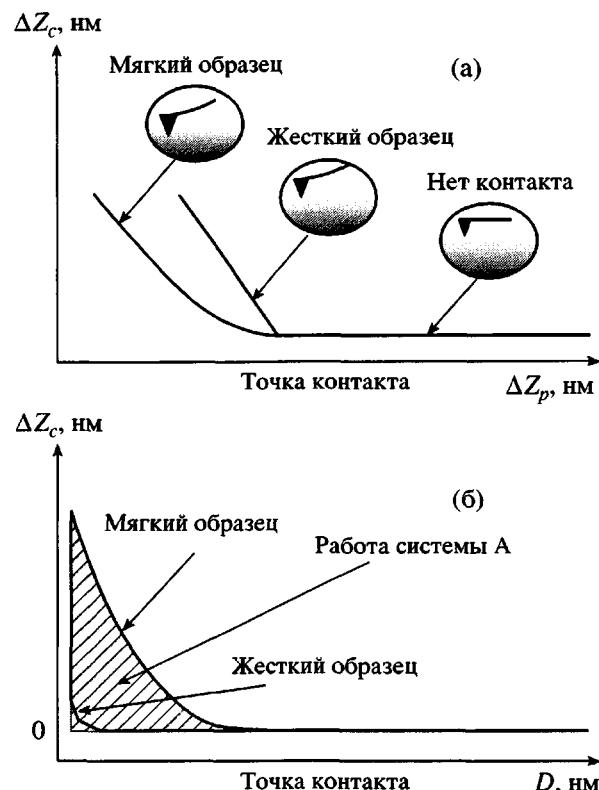


Рис. 2. Силовые кривые АСМ при подводе зонда к поверхности для жесткого и мягкого образцов в координатах  $\Delta Z_c(\Delta Z_p)$  (а) и  $\Delta Z_c(\Delta Z_p - \Delta Z_c)$  (б).

при деформации образца на величину  $d$ , задается формулой

$$A = \int_d^{\infty} F dD = \frac{2}{5} B \sqrt{d^5},$$

а отношение значений  $A$  для двух произвольных областей анализируемой поверхности имеет вид

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\sqrt{d_1^5 E_1}}{\sqrt{d_2^5 E_2}} \quad (2)$$

( $d_1, d_2, E_1, E_2$  соответственно деформация и локальный модуль Юнга для двух рассматриваемых участков поверхности). Величину  $(d_1/d_2)^{5/2}$  можно определить из условия равенства сил давления в указанных выше областях ( $F_1 = F_2$ ) как

$$\frac{\sqrt{d_1^5}}{\sqrt{d_2^5}} = \frac{\sqrt[3]{E_2^5}}{\sqrt[3]{E_1^5}}$$

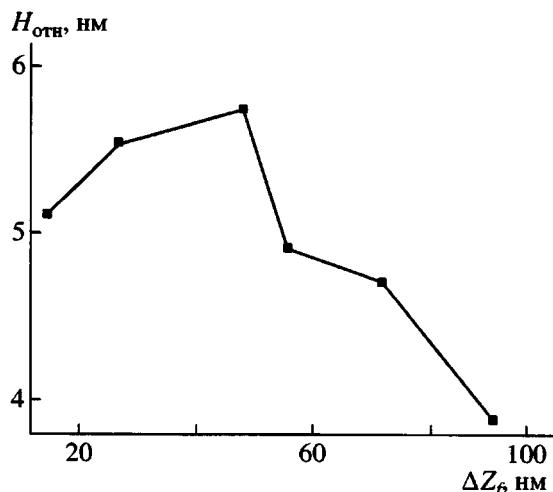


Рис. 3. Зависимость относительной высоты блоков в блок-сополимере  $H_{\text{отн}}$  от амплитуды свободных колебаний кантилевера  $\Delta Z_f$ .

Подставляя это выражение в соотношение (2) получаем конечный результат:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\sqrt[3]{E_2^2}}{\sqrt[3]{E_1^2}} \quad (3)$$

Формулу (3) можно использовать для сравнения упругих характеристик различных участков поверхности, исходя из значений величины  $A$ , определенных по силовым кривым АСМ, записанным в координатах  $\Delta Z_c(D)$ . Следует отметить, что такой подход (в отличие от метода определения абсолютных значений модуля Юнга) позволяет избежать ошибок, связанных с неопределенностью формы зонда и положения точки контакта (рис. 2б).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами получены изображения пленки блок-сополимера стирол–бутадиен–стирол в контактном режиме и в режиме прерывистого контакта при различных параметрах сканирования. В контактном режиме варьировали силу давления на образец (от 4.2 до 29.4 нН), а в режиме прерывистого контакта – амплитуду свободных колебаний кантилевера (от 15 до 90 нм).

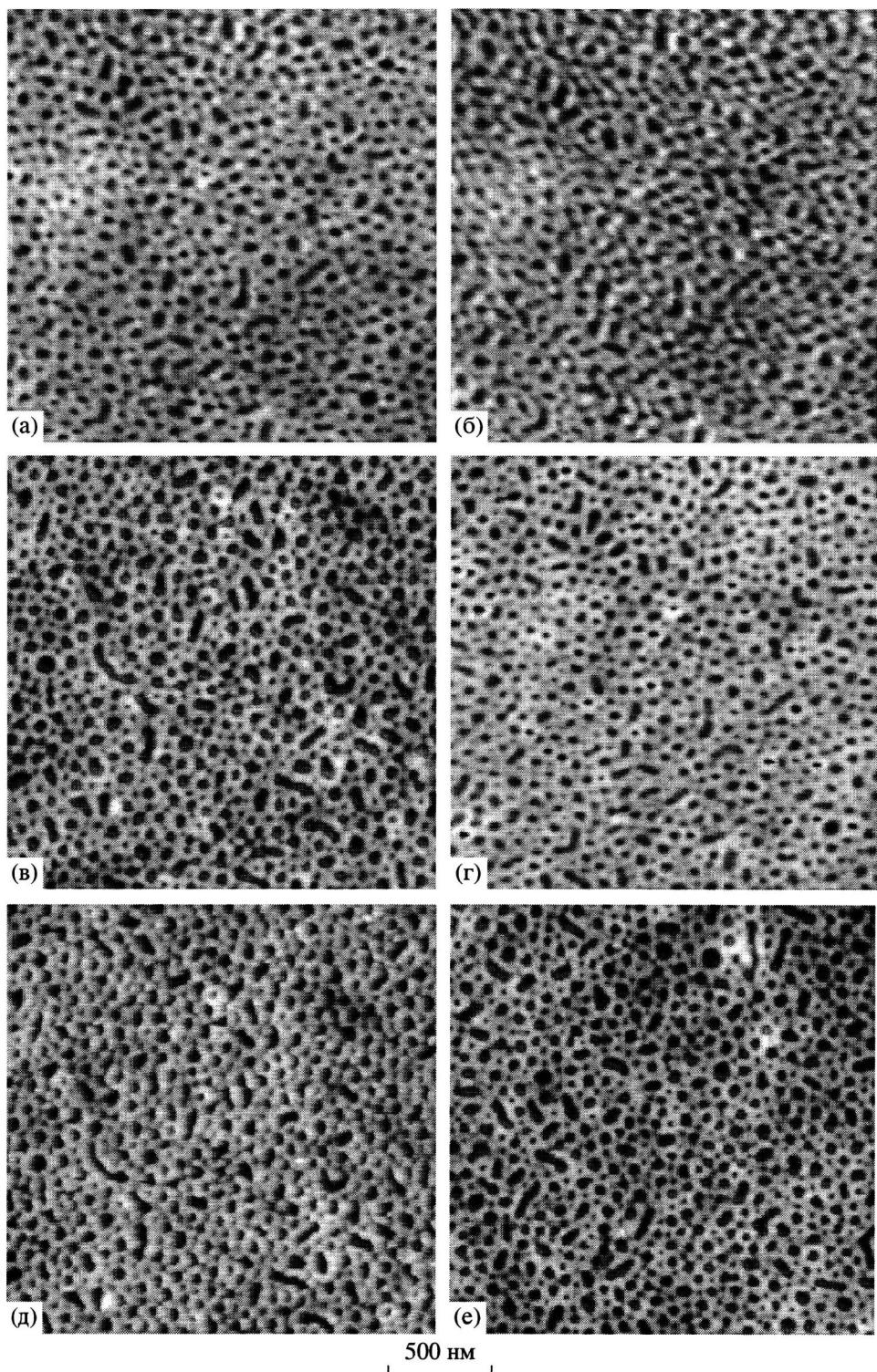
С увеличением силы (или амплитуды свободных колебаний) возрастает силовое воздействие зонда на поверхность образца. Так как образец состоит из двух различных фаз, его прогиб под действием зонда должен отличаться для этих двух

фаз и с ростом силы должна увеличиваться разница высот между фазами. В резонансном режиме сканирования ожидаемая зависимость имела место только в случае малых амплитуд свободных колебаний кантилевера (рис. 3). При амплитудах меньше 20 нм (рис. 4а) и больше 70 нм (рис. 4в) ухудшалось качество изображения. Амплитуда свободных колебаний, равная 48 нм, оказалась оптимальной с точки зрения получения максимально четкого и контрастного изображения (рис. 4б).

В контактном режиме сканирования ожидаемой зависимости обнаружить не удалось, что связано с ухудшением контраста изображения при больших приложенных силах (рис. 4г–4е). Для решения проблемы изучения локальных упругих характеристик блок-сополимера был предложен другой подход, заключающийся в проведении силового картирования пленки.

При помощи силовых кривых АСМ было исследовано распределение локальных упругих характеристик поверхности пленок сополимера стирол–бутадиен–стирол. При этом поверхность пленки сначала сканировали в режиме постоянного контакта для снятия топографической карты, после чего регистрировали силовые кривые для выбранного участка поверхности. На рис. 5г приведена карта распределения величины  $A$  по участку поверхности пленки сополимера, а на рис. 5а и 5в показана топография того же участка, полученная в режиме постоянного контакта и в режиме снятия силовых кривых соответственно. Светлые области на топографической карте соответствуют включениям фазы ПС, а темные – включениям фазы ПБ. Хорошо видно, что рис. 5г является инвертированным относительно рис. 5в (на рис. 5г темные области отвечают более жестким участкам). Анализируя силовые кривые в областях, соответствующих включениям ПБ (рис. 6а), и проводя усреднение, находим для ПБ значение модуля упругости  $E = (2.1 \pm 0.4) \times 10^8$  Па. Аналогично для ПС получаем  $E = (1.0 \pm 0.3) \times 10^9$  Па. При этом мы считаем, что радиус кривизны зонда составляет 10 нм, а жесткость балки кантилевера равна 0.08 Н/м.

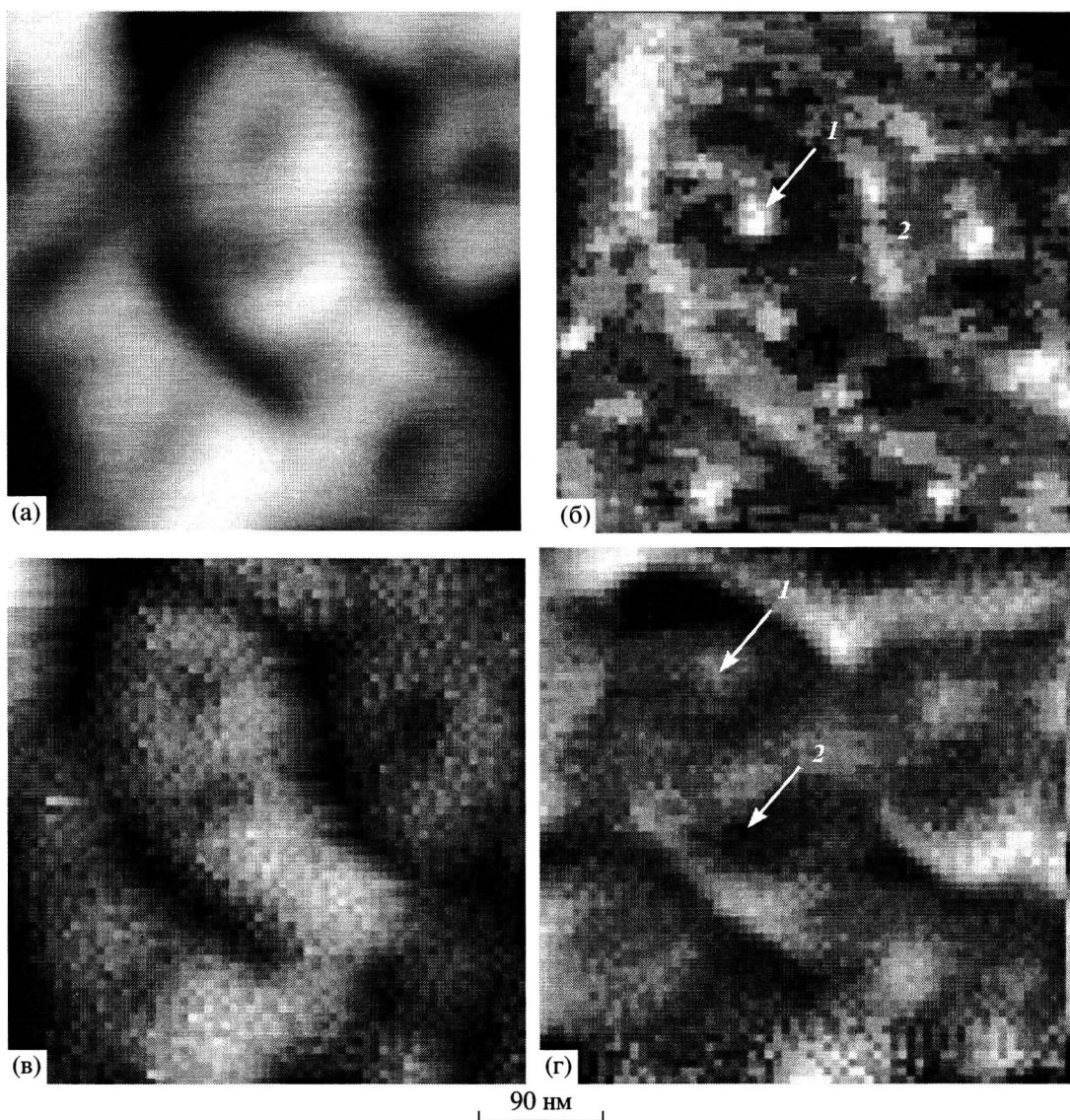
В то время как силовые кривые АСМ, измеренные при подводе кантилевера к поверхности, дают возможность определить упругие характеристики объекта, силовые кривые АСМ, полу-



**Рис. 4.** Изображения блок-сополимера, полученные с помощью АСМ в резонансном (а–в) и контактном (г–е) режиме сканирования при различной приложенной силе. Амплитуда свободных колебаний кантилевера 15 (а), 48 (б) и 72 нм (в); сила, действующая на зонд 4.5 (г), 16.9 (д) и 26.3 нН (е).

ченные при отводе от поверхности, позволяют измерить силу адгезии зонда к поверхности. Эта сила имеет сложную природу и определяется вкладами сил Ван-дер-Ваальса, электростатичес-

ких сил, сил поверхностного натяжения и т. д. [11, 12]. Ее величина соответствует максимальному отрицательному изгибу кантилевера на силовой кривой (рис. 6б). Карта распределения сил адгезии по

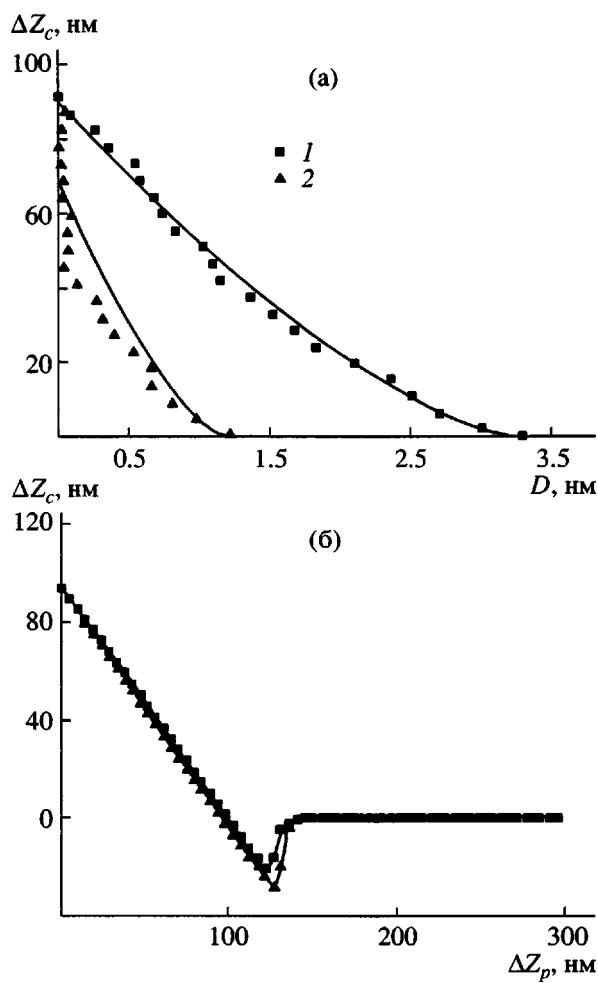


**Рис. 5.** Силовое картирование пленки сополимера стирол–бутадиен–стирол: а – топография поверхности пленки, полученная в контактном режиме; б – распределение адгезионных сил на этом участке поверхности; в – топография поверхности пленки, полученная в режиме силового картирования; г – распределение работы при деформации поверхности пленки, более светлые области соответствуют большей величине работы. Точка 1 соответствует ПБ, точка 2 – ПС.

поверхности пленки сополимера приведена на рис. 5б. Хорошо видно, что сила адгезии больше для ПБ ( $2.16 \pm 0.05$  нН), чем для ПС ( $1.71 \pm 0.05$  нН).

По поводу предложенного метода определения механических свойств поверхности полимера следует сделать замечание принципиального характера. Приведенные выше измерения и расчеты абсолютного значения модуля Юнга выполнены при условии, что нам заранее известна форма и радиус зонда атомно-силового микроскопа. Наши расчеты проведены для зонда сферической

формы с радиусом 10 нм, что соответствует параметрам многих коммерческих кантileверов. Все приведенные выше численные данные (абсолютные значения и погрешности) верны именно для такого кантileвера. У разных кантileверов, естественно, существует некоторый разброс параметров (формы и размеров), что может вносить существенную погрешность в измерения. Мы видим следующие пути преодоления этого препятствия. Перед началом эксперимента можно попробовать определить параметры кантileвера,



**Рис. 6.** Силовые кривые, записанные при подводе (а) и отводе (б) зонда к поверхности в точках 1 (соответствует ПБ) и 2 (соответствует ПС), показанных на рис. 5б.

например, с помощью электронной микроскопии. Многие кантileверы делают из сильноодопированного кремния, и для их просмотра не требуется затенения острия металлами или углеродом. Следовательно, можно наблюдать реальную невозмущенную геометрию зонда. Однако указанный метод трудоемок и, следовательно, неудобен.

Более рациональным представляется использование эталонного образца с заранее известной жесткостью поверхности для калибровочных измерений. В данном случае неизвестный радиус зонда будет влиять не на точность измерений, а на достигаемое пространственное разрешение. Если пространственное разрешение не требуется, то в экспериментах можно применять кантileверы с

прикрепленными частицами сферической формы из различных материалов (кварц, ПС и другие), т.е. зонды с известной геометрией.

Есть еще один путь определения геометрии зонда. Он состоит в восстановлении геометрии зонда по полученному на атомно-силовом микроскопе изображению с помощью программ деконволюции; алгоритм деконволюции с успехом реализован в программе “ФемтоСкан Онлайн” [1].) Однако данный алгоритм мало пригоден для материалов с пониженной механической жесткостью, к которым относятся полимеры.

Другая особенность предложенного метода состоит в том, что для расчета абсолютного значения модуля Юнга необходимы модельные представления (модель Герца или другие более точные теории). Использование той или иной модели может приводить к возникновению систематических ошибок. Преодолеть это можно, применяя эталонный образец. Вопрос выбора оптимального эталона остается открытым и должен быть решен в будущем. Существенно, что эти работы можно выполнять с помощью разработанной нами методики.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филонов А.С., Гаврилко Д.Ю., Яминский И.В. Программное обеспечение “ФемтоСкан” для обработки трехмерных изображений. М.: Центр перспективных технологий, 2001. (<http://www.nanoscopy.net>).
2. Binning G., Quate C.F., Gerber C. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. № 8. P. 930.
3. Radmacher M., Fritz M., Cleveland J.P., Walters D.A., Hansma P.K. // Langmuir. 1994. V. 10. № 10. P. 3809.
4. Rief M., Oesterhelt F., Heymann B., Gaub H. E. // Science. 1997. V. 275. № 1. P. 1295.
5. Howard A. J., Rye R. R., Houston J. E. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 4. P. 1885.
6. Nakajima K., Yamaguchi H., Lee J.-C., Kageshima M., Ikebara T., Nishi T. // J. Appl. Phys. Jpn. Pt 1. 1997. V. 36. № 6B. P. 3850.
7. Nie H. Y., Motomatsu M., Mizutani W., Tokumoto H. // Thin Solid Films 1996. V. 273. № 1. P. 143.

8. Domke J., Radmacher M. // Langmuir. 1998. V. 14. № 12. P. 3320.
9. Herz H. // J Reine Angew Math. 1882. B. 92. S. 156.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
11. Butt H.-J., Jaschke M., Ducker W. // Bioelectrochemistry and Bioenergetics. 1995. V. 38. № 1. P. 191.
12. Israelachvili J.N. Intermolecular and Surface Forces. London: Acad. Press, 1985.

## Determination of Mechanical Surface Characteristics of Block Copolymers by Atomic Force Microscopy Techniques

**A. V. Bol'shakova\*, I. A. Golutvin\*\*, N. S. Nasikan\*\*, and I. V. Yaminskii\***

*\*Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

*\*\*Institute of Theoretical and Experimental Physics, State Scientific Center of Russian Federation,  
ul. Bol'shaya Cheremushkinskaya 25, Moscow, 117218 Russia*

**Abstract**—An instrumental technique is proposed for the determination of two-dimensional maps of local Young modulus and adhesion force of polymer surface using atomic force microscopy. Data on the surface characteristics of a nanostructured polymer, the styrene–butadiene–styrene triblock copolymer, are presented. Problems concerning the calibration of the method are discussed.