

МОЛЧАНОВ Сергей Петрович

**МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ АТОМНО - СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ
В ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ
МИКРО - И НАНООБЪЕКТОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2007

Работа выполнена в Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Чалых А. Е.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Арсланов В. В.

кандидат физико-математических наук,
Колесов В.В (Институт радиотехники и
электроники РАН)

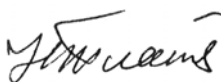
Ведущая организация: Московский государственный институт
стали и сплавов (технический университет)

Защита состоится «31» мая 2007 г. в 15 часов на заседании диссертационного
совета Д 002.246.02 в конференц-зале Института физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский
проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу:
119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан « 30 » апреля 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета
кандидат химических наук



Платонова Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является «глазами», а иногда и «руками», в современных физико-химических исследованиях на микро- и наномасштабном уровне. АСМ позволяет получать уникальную информацию о строении поверхности, определять деформационно-прочностные и релаксационные свойства индивидуальных макромолекул. Проведены исследования по измерению энергии специфического взаимодействия между различными функциональными группами органических и биологических макромолекул, показана возможность прямого определения молекулярной массы полимерных цепей и т.д. В последние годы появилась тенденция использования АСМ *in situ* в исследованиях плавления кристаллических и жидкокристаллических фаз.

Несмотря на то, что современные атомно-силовые микроскопы оснащены достаточно большим набором измерительных режимов, их практическое применение выявило ряд недостатков, ограничивающих возможности их эффективного использования. Не все режимы обладают высокой разрешающей способностью. Некоторые режимы эффективны только на «идеальных» структурно-морфологической точки зрения образцах. Предоставляемая информация не всегда достаточна из-за малого числа одновременно получаемых данных и часто трудно интерпретируема из-за зависимости результатов сразу от нескольких свойств образца. Необходимость многократного сканирования, обусловленная различными аппаратными реализациями разных режимов и использованием ими разных зондов, приводит к несопоставимости данных друг с другом с точки зрения привязки к одной и той же точке поверхности и одного и того же времени измерения. Техническая реализация режимов основана на использовании системы слежения, которая является самым активным источником артефактов. Эти недостатки вызывают необходимость продолжения научного поиска, совершенствования и создания новых средств и новых методологий их использования.

Уникальность современных наноматериалов и возможности нанотехнологий обусловлены свойствами единичных локальных наноразмерных объектов. Именно поэтому необходимо обеспечение возможности не только контроля размеров этих объектов, но и измерения их всевозможных локальных свойств.

Разнообразие материалов, применяемых в различных новых технологиях и/или являющихся результатом этих технологий, ставит задачу по созданию универсальных методов исследования, обладающих широким практическим применением, высокой разрешающей способностью и позволяющих при этом достоверно определять различные локальные свойства исследуемых объектов.

Цель работы состояла в разработке нового подхода в исследовании поверхности, позволяющего расширить область применения атомно-силовой микроскопии, обеспечив при этом возможность получения многогранной

информации о морфологии и характеристиках поверхности исследуемых объектов с высоким пространственным разрешением.

В диссертации решались следующие конкретные задачи:

- критический анализ режимов измерений, реализованных в современных атомно-силовых микроскопах и разработка требований к параметрам системы измерений;
- разработка и создание аппаратного оформления, обеспечивающего реализацию необходимой траектории движения зонда и регистрацию комплекса данных в каждой точке сканирования;
- разработка программного обеспечения, позволяющего регистрировать силовые кривые в каждой точке сканирования, накапливать их, идентифицировать их характерные точки и картировать получаемые из них данные;
- апробация разработанной методики анализа поверхности твердых тел на различных по природе микро- и нанообъектах.

Работа выполнена в рамках НИР ИФХЭ РАН (номер гос. рег. 0120.0 506526), гранта РФФИ № 02-03-32991 и гранта фирмы Хальдор Топсе.

Научная новизна.

В работе впервые:

- предложена многопараметрическая методика исследования поверхности твердых тел различной природы, фазового состава и дисперсности, предоставляющая возможность одновременного картирования исследуемой поверхности по целому ряду характеризующих ее параметров.
- получен набор силовых кривых, характеризующих взаимодействие зонда с графитом и адсорбционными слоями воды на его поверхности, индивидуальными молекулами дендримеров, их ассоциатами, фуллеренами, диоксидом кремния, фазами ПВХ и нитрильных каучуков. Показана возможность использования предложенной методики для исследования концентрационных градиентов и межфазных границ в полимер-полимерных системах.
- разработан и построен прибор «Атомно-силовой микроскоп-спектроскоп», позволяющий реализовать многопараметрические измерения на поверхностях и частицах различной природы, морфологии и дисперсности.
- разработано программное обеспечение, идентифицирующее и картирующее характерные точки силовых кривых.

Практическая значимость работы.

Разработан аппаратно-программный комплекс, позволяющий проводить в многопараметрическом режиме исследования различных поверхностей.

Показана высокая эффективность методики при анализе состояния дисперсной фазы в различных композиционных материалах, резинах, эластомерах, строительных материалах.

Методика многопараметрического анализа запатентована в России, США и Канаде.

Автор выносит на защиту:

- многопараметрическую методику исследования поверхности твердых тел различной природы, фазового состава и дисперсности.
- прибор «Атомно-силовой микроскоп-спектроскоп», позволяющий реализовать многопараметрические измерения на поверхностях и частицах различной природы, морфологии и дисперсности.
- набор силовых кривых и карты их параметров, характеризующих взаимодействие зонда с графитом и адсорбционными слоями воды на его поверхности, индивидуальными молекулами дендримеров и их ассоциатами, фазами ПВХ и нитрильных каучуков.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на Международных и Всероссийских конференциях и симпозиумах: 8 International Conference on Liquid and Amorphous Metal (Wien, Austria, 1992); конференции молодых ученых ИФХ РАН «Некоторые проблемы физической химии» (Москва, 1998); Международной конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, 1998); «Рабочее совещание по зондовой микроскопии 1999» (Нижний Новгород, 1999); Международной конференции «STM-99» (Сеул, 1999); Втором Всероссийском Каргинском симпозиуме (с международным участием) "Химия и физика полимеров в начале XXI века" (Черноголовка, 2000); 9-й Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2002); конференции молодых ученых ИФХ РАН «Некоторые проблемы физической химии» (Москва, 2001); Международной конференции по каучуку и резине "IRC'04" (Москва, 2004); 2-й Всероссийской (международной) конференции по бетону и железобетону «Бетон и железобетон - пути развития» (Москва, 2005); Третьей Всероссийской Каргинской Конференций "Полимеры-2004" (Москва, МГУ, 2004), International workshop «Quantum Particles and Fields» (Baku, 2004); International Scientific Seminar «Light in Nanosize Solids» (Baku, 2004); XI международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность, сырье, материалы, технологии» (Москва, 2005); 16 симпозиуме "Проблемы шин и резинокордных композитов" (Москва, 2005); 23 Симпозиуме по реологии (Валдай, 2006).

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 170 страницах и состоит из введения, литературного обзора, одной главы с описанием методики измерения, четырех глав с результатами исследований, выводов, списка литературы и приложения. Работа содержит 70 рисунков и 165 литературных ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **литературном обзоре** рассмотрены принципы работы атомно-силовых микроскопов, проанализированы их различные режимы исследования поверхности образцов с точки зрения разрешающей способности, корректности и информативности предоставляемых ими данных, аппаратной реализации и практического применения по отношению к различным объектам исследования.

Проведено обобщение и классификация опубликованных результатов по использованию силовых кривых (СК) для изучения различных характеристик исследуемых объектов. Показано, что СК содержат информацию о различных физико-химических характеристиках поверхности. Однако, недостатком этого метода, называемого атомно-силовой спектроскопией (АСС), является возможность проведения измерений только в одной выбранной точке, в то время как АСМ позволяет получать информацию обо всей исследуемой поверхности образца.

Сформулированы требования к методике проведения атомно-силового эксперимента, которая позволит получать комплексную многопараметрическую информацию о состоянии поверхности исследуемого объекта: 1) высокая разрешающая способность топографии поверхности; 2) высокая стабильность процесса сканирования и воспроизводимость данных; 3) исключение артефактов, обусловленных работой системы слежения и латеральным взаимным влиянием зонда и поверхности; 4) регистрация в каждой точке поверхности образца максимально полного объема информации в разных условиях измерения и обеспечение сопоставимости всех получаемых параметров по времени и координатам; 5) получение трехмерных изображений (карт) различных параметров взаимодействия зонда с образцом и параметров образца; 6) обеспечение простоты настройки параметров процесса измерения.

Во **второй главе** показано, что перечисленные выше требования удастся выполнить, если реализовать П-образную траекторию перемещения зонда в процессе сканирования. Это позволяет минимизировать латеральные силы, обеспечить измерения в контакте с поверхностью и регистрировать СК в каждой точке сканирования, выделяя ее характерные точки.

Неотъемлемой частью методики являются алгоритм управления сканированием, исключаяющий систему слежения с обратной связью, и алгоритмы получения и обработки данных.

Таким образом, совокупность П-образной траектории зонда, измерения СК и алгоритмов составляет Многопараметрическую методику (МПМ) измерения АСМ.

На рис. 1. представлена типичная силовая кривая для сложной системы – слоя конденсированной воды на поверхности графита. По оси ординат отложена величина регистрируемого смещения конца кантилевера с зондом - S , по оси абсцисс – задаваемая координата положения образца по вертикали – Z .

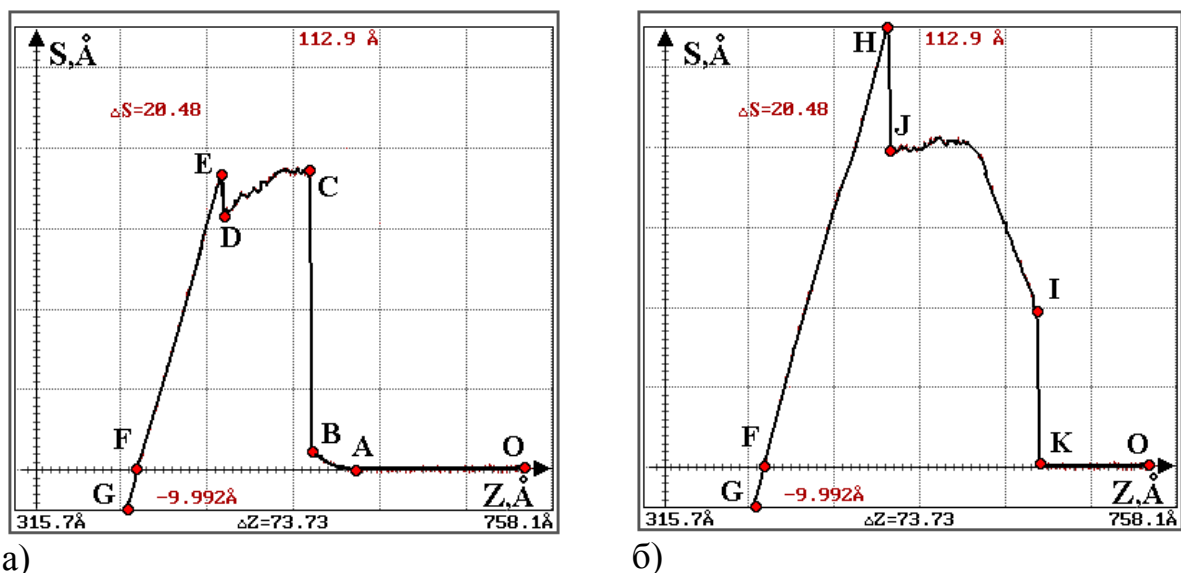


Рис. 1. Силовая кривая: а) подвод кантилевера к поверхности графита, б) отвод кантилевера от поверхности графита. Пояснения в тексте.

Можно видеть, что на силовой кривой имеется набор характерных точек, положение которых связано с особенностями процесса взаимодействия зонда с исследуемой поверхностью.

Точка *A* - начало бесконтактного взаимодействия. *B* - точка с градиентом взаимодействия, равным жесткости кантилевера. *C* - точка касания зондом адсорбционного слоя. *D* - точка с градиентом взаимодействия зонда с поверхностью, равным жесткости кантилевера, внутри адсорбционного слоя. *E* - точка касания зондом поверхности. *F* - точка равенства сил отталкивания и притяжения (положение недеформированной поверхности). *G* - точка достижения заданной нагрузки на зонде. *H* - точка отрыва зонда от поверхности. *J* - точка остановки зонда внутри слоя (равенства капиллярных сил и силы упругости кантилевера). *I* - точка отрыва зонда от слоя. *K* - точка выпрямления кантилевера. *O* - любая точка отсутствия взаимодействия зонда с поверхностью. В дальнейшем нами приняты следующие обозначения: «топография поверхности» (параметр *TO*) - координата точки *F* на оси *Z*, «жесткость» - тангенс угла наклона кривой в точке *G*, «длина прыжка» - расстояние между абсциссами точек *B* и *F* (параметр *TA*), «сила притяжения» - ордината точки *E*, «сила отрыва» - ордината точки *H* (параметр *AD*), «деформация отрыва» - расстояние между абсциссами точек *H* и *K*.

Алгоритм исследования образца в МПМ (рис. 2) состоит в следующем. Зонд, двигаясь по П-образной траектории в вертикальной плоскости, сканирует исследуемый участок шаг за шагом, измеряя в каждой точке СК. Принципиальной особенностью алгоритма движения зонда является перемещение из точки в точку при отсутствии взаимодействия между зондом и поверхностью (точка *O* на рис. 1). Каждая СК после регистрации обрабатывается анализатором спектра *СА*, который определяет на СК характерные точки и участки, получая, таким образом, измеряемые параметры *ИП*. Алгоритм обработки данных *ОД*, используя ИП, определяет критерии выбора имеющихся в наличии аналитических выражений теоретических

моделей, связывающих ИП с определяемыми параметрами образца **ОП**, составляет систему уравнений из выбранных выражений и решает ее, определяя ОП. Однотипные параметры ИП и ОП записываются в отдельные файлы, в которых они сопоставлены с координатами точек их измерения на поверхности.

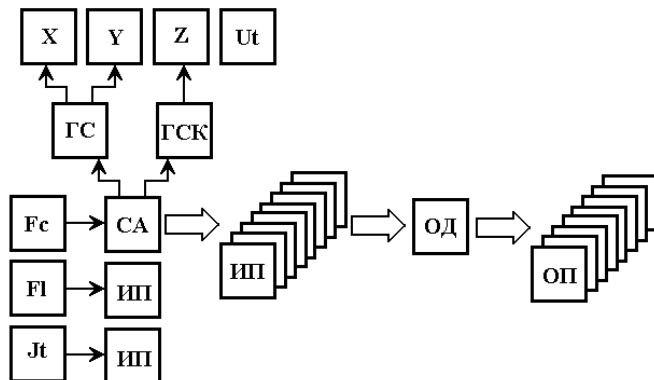


Рис. 2. Функциональная схема атомно-силового спектрометра. Пояснения в тексте.

Для аппаратной реализации МПМ и проведения исследований с ее применением автором был сконструирован и изготовлен специальный прибор – сканирующий атомно-силовой микроскоп-спектрометр (АСМС) (рис. 3), в котором также реализованы традиционные режимы АСМ.



Рис. 3. Механическая часть СЗМС в открытом состоянии.

Механическая часть АСМС сконструирована так, что вся работающая часть микроскопа находится внутри **кожуха**, который одновременно выполняет функцию пассивного термостата, акустического экрана и осуществляет защиту от электромагнитных помех. Кожух состоит из **основного корпуса** и съемной **крышки**, в которой предусмотрено **смотровое окно**, позволяющее наблюдать с помощью оптического микроскопа положение

образца и зонда. На основном корпусе расположены кнопки **включения внутренней подсветки образца, лазера и светодиода**.

Для защиты микроскопа от вибраций рабочие узлы механической части расположены на многоступенчатой **системе виброизоляции**, расположенной внутри основного корпуса и состоящей из **пружинных фильтров** и **несущей платформы**. Для ориентации несущей платформы в горизонтальном положении предусмотрены три **регулирующих винта**.

Исследуемый образец располагается на **системе сканирования**, осуществляющей **точное позиционирование** и перемещение зонда по трем направлениям относительно поверхности в процессе исследования с минимальным шагом **0.02 нм**. Система выполнена на основе трубчатого **пьезоманипулятора**. Используемый в данной конструкции пьезоманипулятор

обеспечивает максимальный диапазон перемещения образца относительно зонда в плоскости сканирования (X,Y) **100 мкм** и по высоте (Z) **15 мкм**.

Система сканирования жестко связана с *системой подвода*, которая представляет собой шаговый движитель оригинальной конструкции, поднимающий и опускающий образец к зонду. Система подвода обеспечивает диапазон перемещения образца **5 мм** и среднюю скорость **0.25 мм/сек**. Величина среднего шага **70 нм**. Максимальный вес образца **3 г**.

Столик с образцом закрепляется на круглом *диске*, расположенном на верхнем конце пьезоманипулятора, который содержит постоянный магнит и три металлические контактные полусферы.

Система контроля располагается на несущей платформе над исследуемым образцом. Ее основная функция заключается в преобразовании информации, получаемой от зонда, в электрические сигналы. Она включает в себя *основание*, на котором располагается *выдвижной координатный столик* со съемной *капсулой держателя зонда* и *зондом*, и *лазерно-оптическую систему*. Последняя содержит *полупроводниковый лазер с объективом*, четырехквадрантный *фотодетектор*, расположенный на двухкоординатной *юстировочной платформе*, и *электронную плату* управления. На передней части конструкции расположена *лампочка* освещения образца. Вся система контроля крепится к платформе системы виброизоляции с помощью трех *винтов*, расположенных в основании.

Для минимизации влияний температурных дрейфов материалов конструкции основные узлы изготовлены из титана с применением приемов взаимокompенсации.

Электронная система управления АСМС спроектирована в виде электронного устройства, занимающего один свободный слот внутри корпуса компьютера. Это устройство состоит из *интерфейсной платы*, *основного блока*, *блока высоковольтных усилителей* и *источника питания*.

Интерфейсная плата обеспечивает передачу цифровых сигналов с компьютера на основной блок и обратно. Блок питания осуществляет преобразование выходного напряжения (12В) стандартного компьютерного источника в рабочие напряжения, требующиеся для работы АСМС (+210В, -210В, +5В, +15В, -15В). Высоковольтные усилители усиливают размах рабочего напряжения для сканера вплоть до 400В. Основной блок обеспечивает аппаратную реализацию традиционных режимов АСМ.

Методика работы. После установления оператором зонда и образца в механическую часть все управления процессом исследования ведутся с помощью компьютера. Подвод образца к зонду производится в автоматическом режиме. После его завершения оператору необходимо *выбрать базовый режим сканирования* – СТМ, АСМ контактный, АСМ полуконтактный, АСМ бесконтактный или МПМ. Определившись с этим, оператор должен *выбрать желаемые для получения параметры* из списка параметров, возможных для одновременной регистрации и определения в данном режиме. В режиме МПМ число возможных получаемых параметров более 60. Сюда входят как измеряемые параметры, так и определяемые параметры. После выбора

параметров на экране монитора открывается соответствующее число окон, в которых они будут картироваться и отображаться. Далее производится **настройка параметров системы измерения** (сила нагрузки, амплитуда колебаний и др.) и **условия сканирования** (место, размер участка, число точек измерения и скорость). После этого запускается процесс сканирования.

После завершения процесса сканирования каждое окно на экране заполнено полученными значениями соответствующих параметров. Чтобы их наглядно визуализировать производятся вычитание наклона, регулирование палитры раскрашивания, пространственное вращение и, если необходимо, фильтрация помех. Обработанные, таким образом, изображения могут накладываться друг на друга, как палитрой (для выделения цветом свойств на изображении топографии), так и количественно (для нанесения данных толщины адсорбционного слоя на изображение топографии).

В **третьей главе** обобщены экспериментальные данные по изучению адсорбционных слоев воды на поверхности графита при различных влажностях. Измерения СК проводились на плоской монокристалльной поверхности графита при комнатной температуре в интервале относительных влажностей от 10% до 96%. Использовался острый кремниевый зонд пирамидальной формы. Предварительными исследованиями в контактном режиме было показано, что поверхность графита атомарно гладкая, встречаются террасы высотой несколько пакетов графита и отдельные дефекты в виде «чешуек». На рис. 4 представлены СК, полученные при различных влажностях.

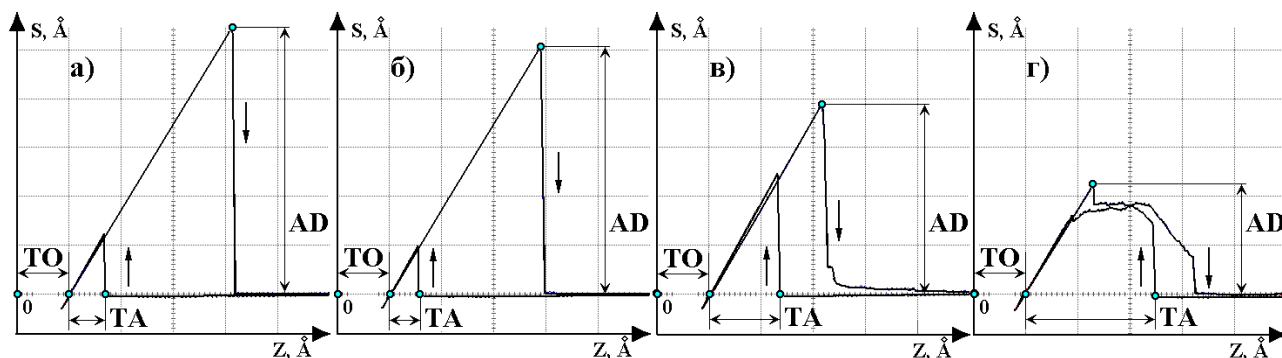


Рис. 4. Силовые кривые, полученные при: а) пониженной влажности (<15%), б) в нормальных условиях (55 - 60%), в), г) повышенной влажности (> 90%) вне островка-капли (в) и в островке-капле (г).

Установлено, во-первых, что при относительной влажности менее 60% на ровных участках СК одинаковы в каждой точке сканирования и при многократном повторении в отдельных выбранных точках. Картирование параметров ТА, АД и топографии поверхности ТО подтверждают однородность физико-химических характеристик исследуемого образца. Во-вторых, при увеличении влажности величина параметра АД уменьшается, а параметра ТА увеличивается. Картирование параметров при влажности 90% показало, что поверхность образца в этих условиях неоднородна. Наряду с гладкими участками, для которых СК совпадают с СК на рис. 4в, появляются области, в которых СК не одинаковы и имеют вид, показанный на рис. 4г. Последний тип

СК характерен для слоев жидких фаз. Картирование этих участков показывает наличие полусферических островков-капель размером от 50 до 70 нм (рис. 5).

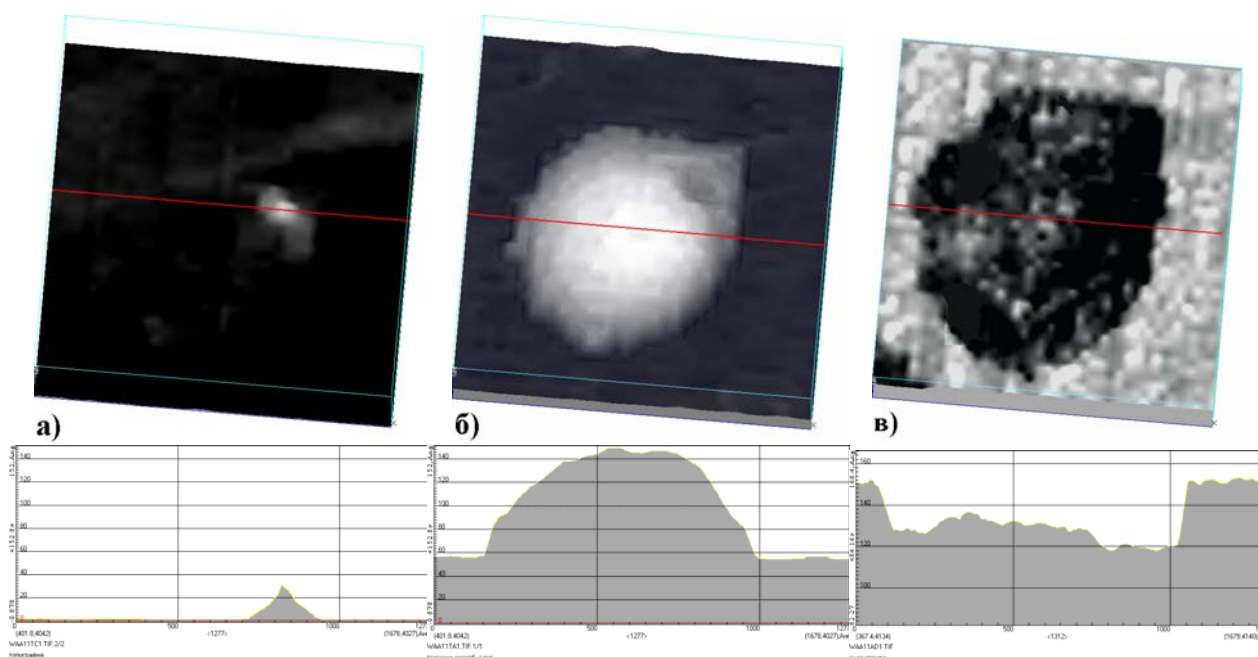


Рис. 5. Карты параметров ТО (а), ТА (б), АД (в) и их распределение по сечениям, показанным на рисунках. Размер поля 130 нм x 130 нм.

Показано, что островок сформирован на дефекте (рис 5а), высота которого 3 нм. Сочетание полученных карт позволило построить схему строения островка в адсорбированном слое молекул воды на поверхности графита (рис. 6). Завышенные размеры толщины слоя и высоты капли объясняются присутствием слоя на зонде и деформацией этих слоев навстречу друг другу перед контактом.

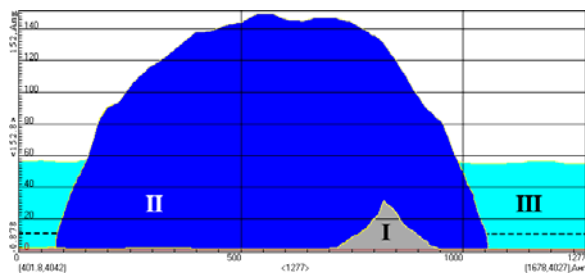


Рис. 6. Схема островка сорбированных молекул воды на дефекте. I - дефект, II - островок-капля (жидкая фаза), III - диффузный адсорбционный слой.

Прямым доказательством того, что формирование островков-капель происходит на структурно-морфологических дефектах, являются выполненные эксперименты по зарождению островков в месте контакта зонда с поверхностью графита при многократных взаимодействиях в условиях высокой влажности (>90%), в процессе которых вид СК меняется от (рис. 4в) до (рис. 4г).

Таким образом, наличие постоянных дефектов приводит к формированию на них стационарной жидкой фазы при определенных значениях влажности. Для системы кремниевый зонд - графит это наблюдается при относительной влажности более 90%. Для гидрофильных поверхностей (стекло, слюда) этот эффект уже наблюдается при влажности 40%. Для временных дефектов,

возникающих при взаимодействии зонда с поверхностью, образование капли при влажности 90% происходит за 30 с. Время испарения капли после отвода зонда порядка 10 мин.

Таким образом, МПМ позволяет идентифицировать состояние адсорбированных молекул воды на монокристалльной поверхности графита и определять размеры островков-капель в области высокой влажности.

Четвертая глава посвящена исследованию отдельных наночастиц и их ансамблей. Предварительными исследованиями показано, что одной из проблем подготовки таких образцов к исследованию методом АСМ является фиксация нанообъектов на поверхности носителя. Это связано с тем, что механическое перемещение зонда в контактном и полуконтактном режимах оказывают значительное латеральное воздействие, приводящее к их необратимому перемещению.

Установлена взаимосвязь величины шага между контактами в режиме МПМ и вероятностью смещения исследуемого нанообъекта. На основании этого для каждого типа нанообъектов был выбран оптимальный шаг. Для карбосилановых дендримеров он составил 2 нм, для частиц сажи N220 - 1 нм, для диоксида кремния - 1.5 нм. При соблюдении этих условий удастся проводить детальное исследование тонкой структуры наночастиц на гладких подложках (графит, слюда) без дополнительной модификации поверхности и объектов.

На рис. 7 и 8 представлены изображения частиц дендримеров и кривые распределения их по размерам. Сравнение этих результатов с данными гель-проникающей хроматографии позволяет сделать вывод о том, что частицы дендримера размером более 4 нм следует рассматривать как ассоциаты индивидуальных молекул. Поскольку у ассоциата поверхность достаточно однородная, то можно предположить, что при коалесценции частиц происходит их взаимное проникновение, несмотря на наличие в центре макромолекулярного образования сшитых структур.

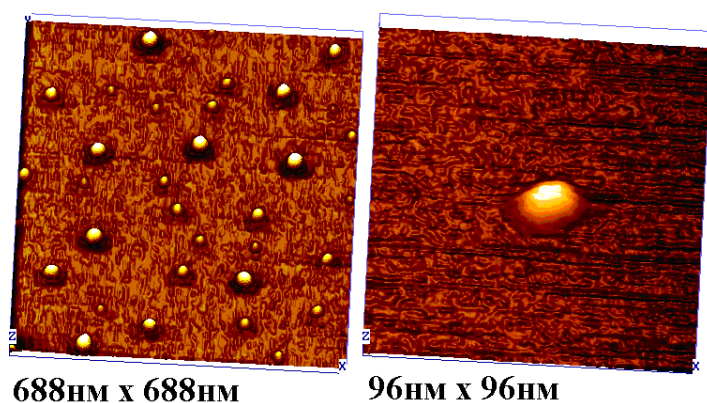


Рис. 7. Изображение частиц дендримеров на слюде.

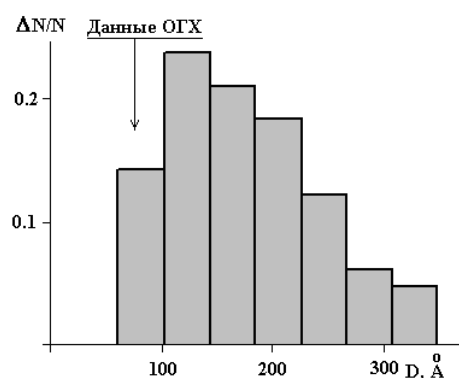


Рис. 8. Гистограмма распределения дендримеров по размерам (без поправки на уширение зондом).

Для индивидуальных частиц были получены СК, характерные точки которых были использованы для картирования индивидуальных частиц по их параметрам (рис. 9). Видно, что для этой группы нанообъектов наблюдается удовлетворительное согласие геометрических характеристик, соответствующих топографии, силы отрыва и жесткости. В предположении сферичности объекта из данных по жесткости был определен модуль упругости частицы дендримера. Он оказался равен $1,98 \pm 0,06$ Н/м, что находится в хорошем согласии с данными по динамическому модулю, измеренными методами бесконтактной атомно-силовой микроскопии.

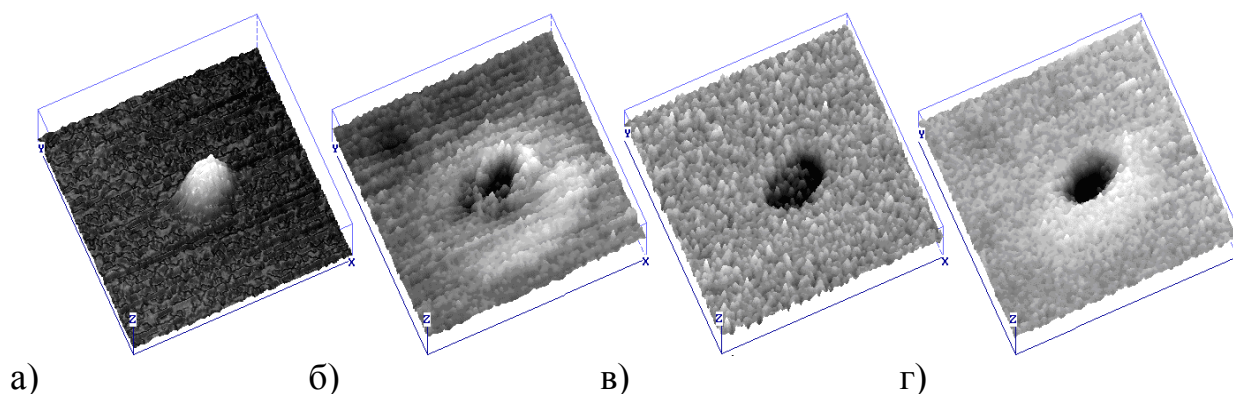


Рис. 9. Картирование частицы дендримера по параметрам: а) топография, б) сила отрыва, в) жесткость, г) деформация отрыва. Размер поля 77 нм x 77 нм).

На рис. 10. представлены изображения частиц сажи ТУ N220, полученные в режиме МПМ и методом просвечивающей электронной микроскопии. Можно видеть удовлетворительное количественное согласие геометрических характеристик индивидуальных частиц, образующих сростки и поры. Аналогичные результаты получены для частиц диоксида кремния.

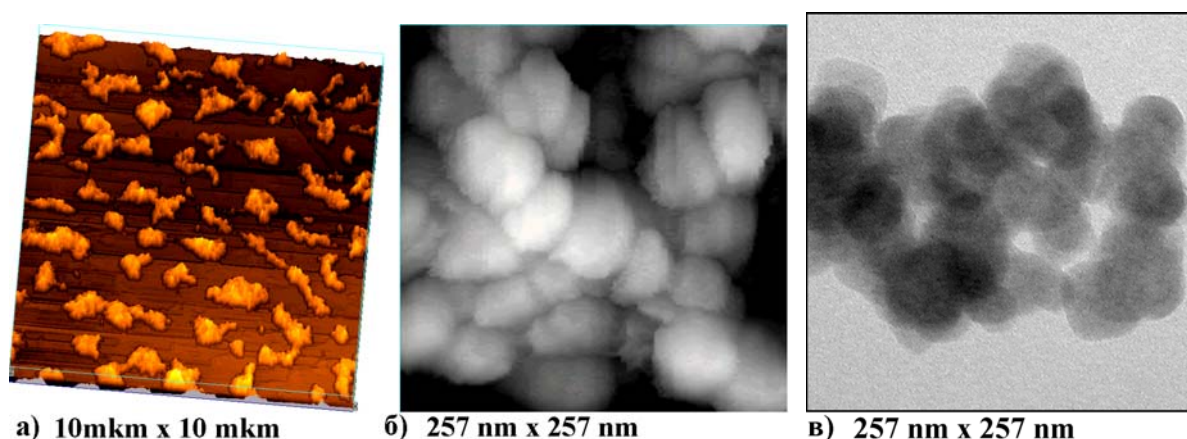


Рис. 10. Структурно-морфологические характеристики частиц ТУ N200. а), б) топография в МПМ АСМ, в) электронно-микроскопическое изображение частиц.

Таким образом, МПМ позволяет путем выбора условия сканирования проводить исследования индивидуальных частиц и их агрегатов на гладких поверхностях образцов.

В пятой главе изложены экспериментальные данные, полученные при изучении смесей полимеров и наполненных эластомеров. В качестве объектов исследования были взяты поливинилхлорид (ПВХ), синтетический нитрильный и полиизопреновый каучуки (СКН и СИ). Наряду с МПМ для идентификации фазового состава композиции, геометрических характеристик дисперсных фаз, межфазных границ и диффузионных зон использовались методы электронно-зондового рентгеноспектрального анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также дифференциальной сканирующей калориметрии.

Измерения СК проводились как на поверхностях ПВХ, СКН, СИ, так и в отдельных выбранных точках фаз включения и дисперсионных сред. Использовался кремниевый зонд пирамидальной формы.

В качестве примера на рис. 11 приведены силовые кривые, полученные на чистых полимерах ПВХ, СКН (рис. 11а, б) и на фазах их смеси (рис. 11в, г). Все измерения СК проводились при комнатной температуре, когда фазы, обогащенные ПВХ, находятся в стеклообразном состоянии, а обогащенные СКН - в высокоэластическом состоянии.

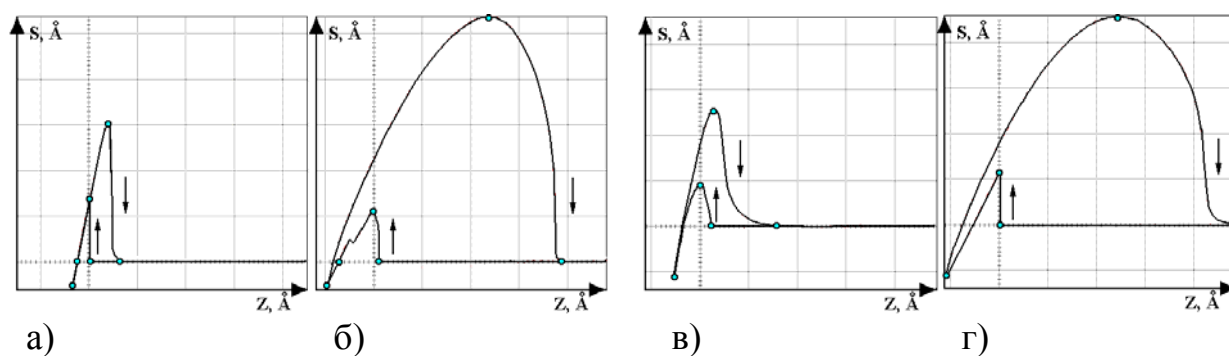


Рис. 11. Силовые кривые, полученные на чистых полимерах (ПВХ (а), СКН (б)) и на их смеси (включение (в), матрица (г)). Пояснения в тексте.

Установлено, что для ПВХ, СКН и их смесей в однофазном состоянии СК однотипны в точках отдаленных от межфазных границ. Картирование параметров и морфологии поверхности образцов смесей (рис. 12) с одной стороны, подтверждает однородность физико-химических характеристик дисперсной фазы и дисперсионной среды, а с другой стороны, демонстрирует количественное согласие кривых распределения фаз включения по размерам, полученным МПМ и просвечивающей микроскопией.

Следует отметить, что все измеряемые параметры воспроизводятся в дисперсных фазах и дисперсионных средах всех смесевых образцов ПВХ – СКН. Это говорит о близости составов дисперсных фаз к составам сосуществующих фаз, что подтверждается диаграммами фазового состояния.

Особое внимание в этой главе уделено применению МПМ для изучения диффузионных и межфазных зон сопряженных фаз ПВХ и СКН. Получены профили (рис. 13) распределения состава компонентов, усилия отрыва, модуля упругости, силы притяжения по сечению зоны сопряжения фаз после длительного термического отжига.

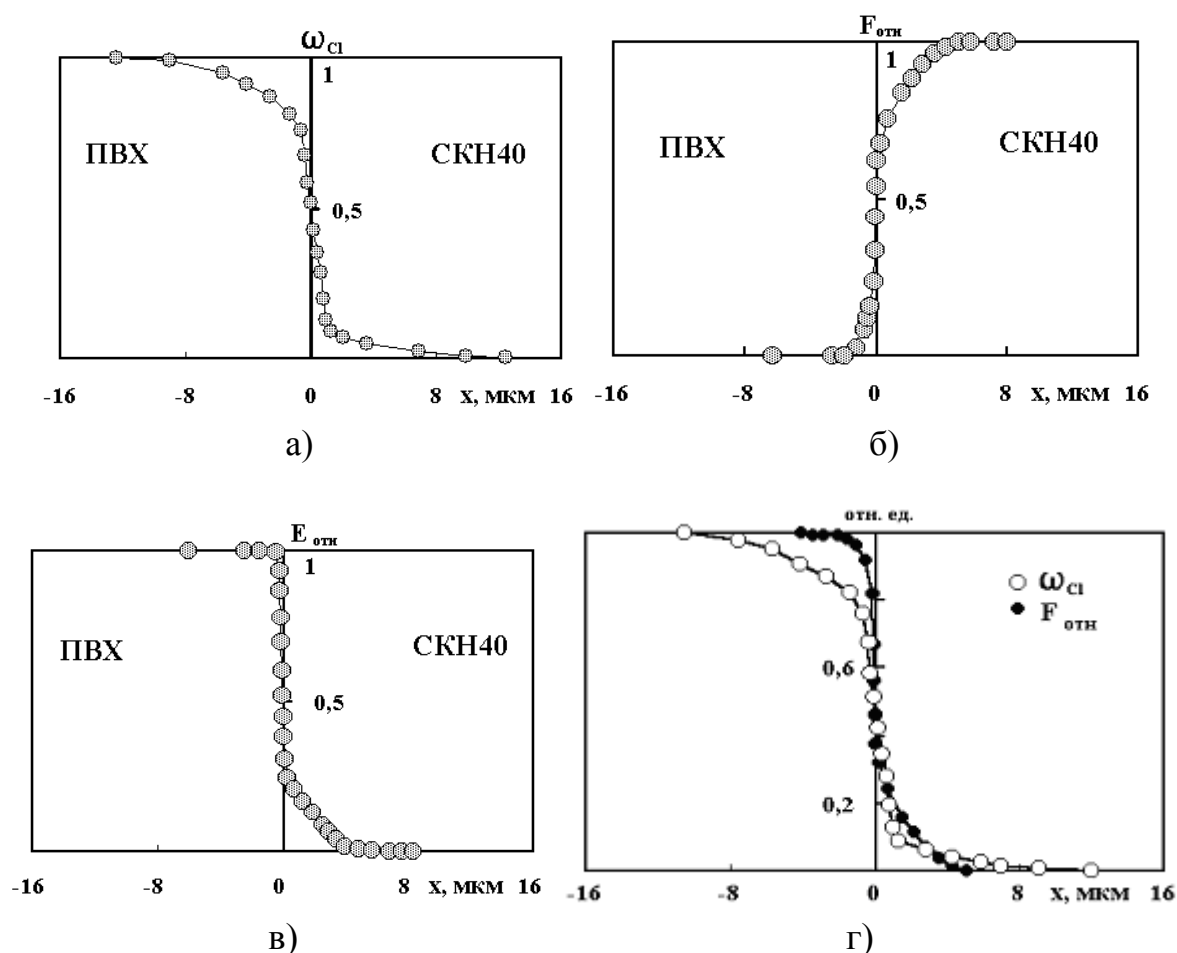
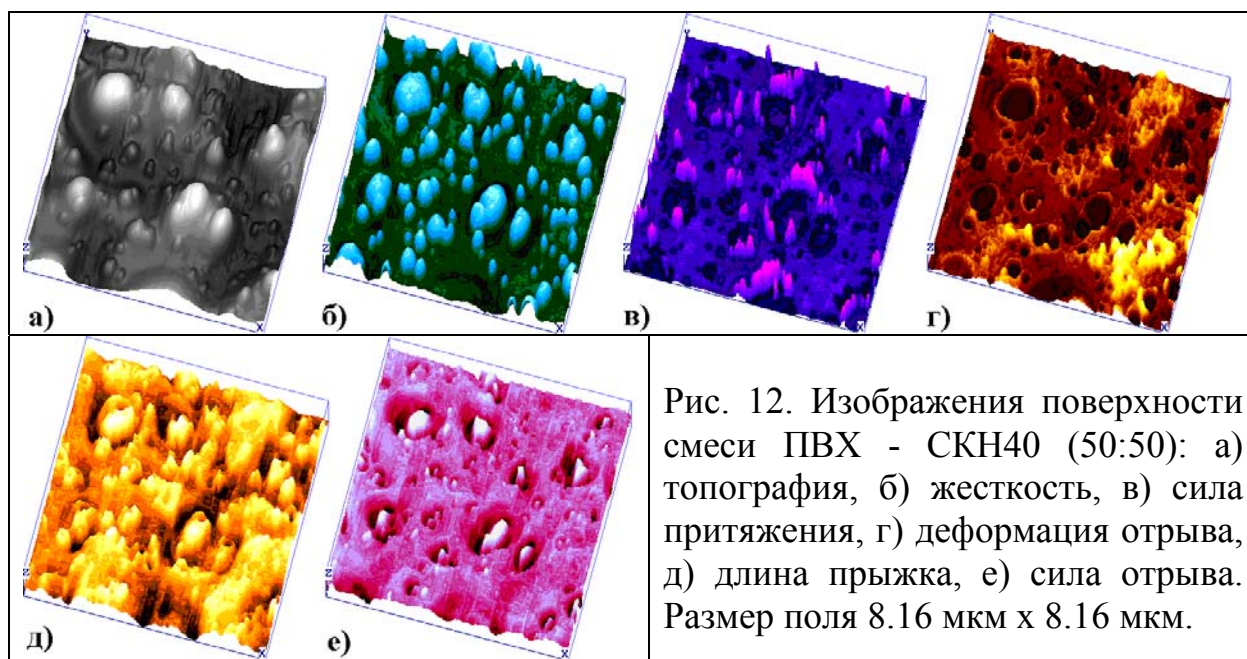
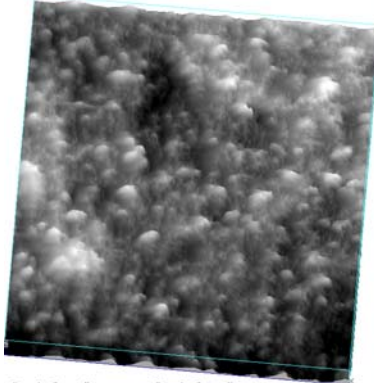
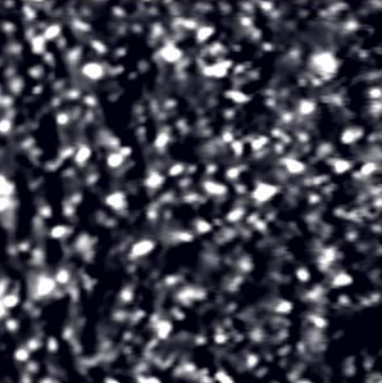
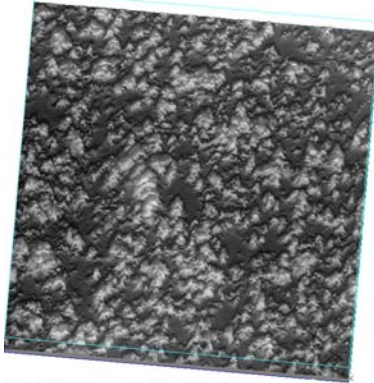
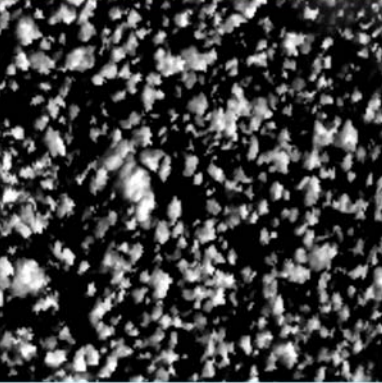


Рис. 13. Сглаженные профили распределения концентрации (а), силы притяжения (б), модуля упругости (в) и сравнительные данные (г) в диффузионной зоне системы ПВХ-СКН40. Температура отжига 180°C, время 20 мин.

Показано, что протяженность межфазной границы в этой системе, измеренная по скачку картируемых физико-химических параметров, с учетом размеров зонда (~ 20 нм), сопоставима с данными электронной микроскопии (20 – 30 нм) и рентгеновского микроанализа (30 – 40 нм). Наиболее адекватно профиль распределения концентрации в области эластомера передают кривые изменения локальной силы притяжения (рис. 13б). Нами предпринята попытка построения корреляционной зависимости между составом раствора ПВХ – СКН и величиной силы притяжения. Полученные результаты объяснены в рамках подхода Лифшица.

Применение МПМ к изучению наполненных эластомеров показало ее высокую эффективность в определении дисперсных характеристик наполнителя, размеров индивидуальных частиц в матрице каучука, изменения плотности упаковки полимера и процесса агрегации частиц.

 2.16μm x 2.16μm (a)	 (б)	Рис. 14. Изображение поверхности эластомерного композита, наполненного ТУ N220, после вулканизации (а), карта модуля упругости (б). Размер поля 2.16 мкм x 2.16 мкм.
 2.40μm x 2.40μm (a)	 (б)	Рис. 15. Изображение поверхности эластомерного композита, наполненного диоксидом кремния, до вулканизации (а), карта модуля упругости (б). Размер поля 2.4 мкм x 2.4 мкм.

В шестой главе приведены примеры применения МПМ в исследовании структур различных дисперсных материалов с развитым рельефом, а также для изучения электрических сил и электропроводности материалов.

ВЫВОДЫ

1. Предложена Многопараметрическая методика исследования поверхности твердых тел различной природы, фазового состава и дисперсности. Показана возможность одновременного картирования исследуемой поверхности по целому ряду характеризующих ее параметров.

2. Разработан и изготовлен прибор «Атомно-силовой микроскоп-спектроскоп», позволяющий реализовать в полном объеме многопараметрические измерения на поверхностях и частицах различной природы, морфологии и дисперсности. Также разработано программное обеспечение, идентифицирующее и картирующее характерные точки силовых кривых.

3. Впервые получены силовые кривые, изображения топографии и картированные характеристики поверхности графита с адсорбированной на нем водой при различных значениях влажностей. Идентифицировано состояние адсорбционного слоя. Прослежено влияние взаимного расположения зонда и поверхности на условия конденсации пара и образование капли. Результаты сопоставлены с данными сорбционных измерений.

4. На примере наноразмерных частиц (дендримеры, частицы диоксида кремния, технического углерода) исследована кинетика движения частиц по поверхности, вызванная воздействием на них зонда. Показано, что Многопараметрическая методика позволяет выбрать условия сканирования, обеспечивающие возможность исследования объектов, слабо закрепленных на подложке.

5. Впервые методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа и атомно-силовой микроскопии-спектроскопии получена сравнительная информация о фазовой структуре смесей поливинилхлорида с нитрильными каучуками. Показано удовлетворительное количественное соответствие структурных характеристик исследованных систем.

6. Впервые атомно-силовая микроскопия-спектроскопия использована для изучения диффузионных зон и межфазных границ в системе ПВХ - СКН40. Показана корреляция между профилем распределения концентрации, полученным методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа, и профилем распределения сил притяжения в диффузионной зоне, полученным МПМ.

Список опубликованных работ по теме диссертации:

1. Алекперов С.Д., Васильев С.И., Молчанов С.П. / Влияние параметров иглы на разрешение сканирующего туннельного микроскопа // Вестник Московского Университета, Сер.3 Физика, Т.29, №2, 1988, С.87.
2. Alekseev V.A., Molchanov S.P., Strunnikov V.M. / Scanning Tunneling Microscopy studies of rapidly quenched graphite by fast impulse hot plasma // 8 International Conference on Liquid and Amorphous Metal, Wien, Austria, 1992.

3. Молчанов С.П., Попов А.М., Сухоруков А.В. / Исследование больших фуллеренов на графите методом сканирующей туннельной микроскопии // Поверхность, Физика химия механика №8-9, 1994, С.42.
4. Дыхне А.М., Цирлина Г.А., Петрий О.А., Васильев С.Ю., Молчанов С.П. / Новый тип зонда для сканирующей туннельной спектроскопии и нанотехнологических приложений // Доклады Академии Наук, Т.348, №4, 1996, С.467-470.
5. Молчанов С.П., Дремов В.В., Кирпичников А.П. Патент России № 2145055 «Способ сбора и обработки информации о поверхности образца»
6. Molchanov S.P., Dremov V.V., Kirpichnikov A.P. US patent № 6,776,030 B1 «Method of information collection and processing of sample's surface».
7. Molchanov S.P., Dremov V.V., Kirpichnikov A.P. Canadian patent № 6,776,030 B1 «Method of information collection and processing of sample's surface».
8. Молчанов С.П. / Исследование поверхностных сил с помощью атомно-силовой микроскопии // Сборник статей ИФХ РАН, Ноябрь 1998, С.104.
9. Молчанов С.П., Чалых А.Е. / Исследование адсорбированных слоев воды на поверхности графита с помощью атомно-силового микроскопа // Международная конференция «Структура и динамика молекулярных систем» Йошкар-Ола, 1998, Сборник статей «Структура и динамика молекулярных систем», Часть 2, 1998, С.104.
10. Дремов В.В., Молчанов С.П. / Альтернативный метод работы SXM при исследовании свойств поверхности // Сборник статей «Рабочее совещание по зондовой микроскопии 1999», Нижний Новгород, Март 1999, С.404.
11. Dremov V.V., Molchanov S.P. /An Alternative Approach to Using SXM in the Surface Studies // Сборник статей Международной конференции «STM-99», Сеул, Июль 1999.
12. Молчанов С.П., Чернова-Хараева И.А., Чалых А.Е. / Исследование адсорбированных слоев на поверхности графита с помощью атомно-силового микроскопа // Сборник статей Международной конференции «STM-99», Сеул, Июль 1999.
13. Молчанов С.П., Чернова-Хараева И.А., Чалых А.Е., Бессонов В.В., Балабаев Н.К., Мазо М.А. / Структура и механические свойства дендримеров: атомно-силовая микроскопия и молекулярно-динамическое моделирование // Тезисы докладов Второго Всероссийского Каргинского симпозиума (с международным участием) "Химия и физика полимеров в начале XXI века", Черноголовка, Май 2000, часть 2, С.33.
14. Чалых А.Е., Бусыгин В.В., Молчанов С.П. / Строение поверхностных слоев жидкокристаллических полимеров // Сборник тезисов 9-й Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2002, С.24.
15. Чалых А.Е., Бусыгин В.В., Молчанов С.П. / К вопросу о распределении физико-химических свойств по поверхности жидкокристаллического полимера // «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2002, Т.1, С.72.

16. Яновский Ю.Г., Гамлицкий Ю.А., Молчанов С.П., Теплухин А.В. / Взаимодействие поверхности частицы наполнителя с макромолекулами каучука по результатам туннельной сканирующей микроскопии и компьютерного моделирования // Тезисы докладов международной конференции по каучуку и резине, Москва, 2004, С.270.
17. Молчанов С.П. / Возможности сканирующей зондовой микроскопии в исследовании строительных материалов // Сборник статей НИИЖБ 2003, С.136.
18. Молчанов С.П., Волгушев А.Н., Попова И.А. / Исследование физико-химических свойств поверхности микроструктуры термопластического серного вяжущего методом сканирующей зондовой микроскопии // 2-я Всероссийская (международная) конференция по бетону и железобетону «Бетон и железобетон - пути развития», 5-9 сентябрь 2005г, Сборник статей Т.3, С.564.
19. Чалых А.Е., Алиев А.Д., Вокаль М.В., Молчанов С.П. / Растворимость и диффузия в смесях поливинилхлорида // Тезисы докладов Третьей Всероссийской Каргинской Конференции "Полимеры-2004", Москва, МГУ, 27 января-1 февраля, Т.1, С.228.
20. Molchanov S.P., Chernova-Kharaeva I.A., Abdullaeva S.H., Alekperov S.D. / Multi Data Mode method in the scanning probe microscopy // International workshop «Quantum Particles and Fields», September 13-17 Baku, 2004, С.95.
21. Molchanov S.P., Chernova-Kharaeva I.A., Abdullaeva S.H., Alekperov S.D. / Electrochemical modification of polyaniline surface using SPM // I International Scientific Seminar "Light in Nanosize Solids", September 22-28, Baku, 2004, С.53.
22. Molchanov S.P., Chernova-Kharaeva I.A., Abdullaeva S.H., Alekperov S.D., /Surface quality control using SPM during the production of nanostructured materials// I International Scientific Seminar «Light in Nanosize Solids», September 22-28, Baku, 2004, С.101.
23. Молчанов С.П. / Многопараметровая методика исследования микроструктуры и свойств материалов. Сканирующий зондовый микроскоп-спектрометр «FORCEMASTER-402MD» // Тезисы докладов XI международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность, сырье, материалы, технологии», 16-20 мая 2005 г., Москва, ООО "Научно-технический центр "НИИШП", С.147.
24. Гамлицкий Ю.А., Молчанов С.П. / Возможности зондовой микроскопии в исследованиях эластомеров // Сборник докладов 16 симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов», 17-21 октября 2005 г., Москва, ООО "Научно-технический центр "НИИШП", Т.1, С.91.
25. Гамлицкий Ю.А., Молчанов С.П. / Новые результаты применения сканирующей зондовой микроскопии в изучении структуры эластомерных нанокомпозитов // Тезисы докладов 23-го Симпозиума по реологии, Валдай, 19 - 24 июня 2006 г.